BEITRÄGE ZUR GASANALYSE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HARRY VICTOR FULLER

aus

Minneapolis, Minn. (U. S. A.)

ZÜRICH 1912

Buchdruckerei E. LIECHTI, Seilergraben 41.

BEITRÄGE ZUR GASANALYSE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HARRY VICTOR FULLER

aus

Minneapolis, Minn. (U. S. A.)

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

ZÜRICH 1912

Buchdruckerei E. LIECHTI, Seilergraben 41.

Genehmigt von der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. Fichter und Prof. Dr. Rupe.

Basel, den 3. Juli 1912.

Prof. Dr. Rudolf Fueter
Dekan.

Die vorliegende Arbeit wurde im Winter-Semester 1909/10 begonnen und in den Semestern 1910 — 1911 bis Oktober dieses Jahres in der analytischen Abteilung der *Eidgenössischen Technischen Hochschule* ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. F. P. Treadwell,

auf dessen Anregung hin diese Arbeit unternommen wurde, für seinen wertvollen Rat bei der Ausführung derselben, sowie für die Erlaubnis mit seinen eigenen Apparaten arbeiten zu dürfen, meinen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0114

Gratefully dedicated

to

My Mother.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Beschreibung des neuen Apparates 11

Beschreibung der verschiedenen zur Absorption dienenden Pipetten 15

Füllung und Entleerung der Pipette 18

Der Schüttelapparat 21

Die Oleumpipette 23

Die Verbrennungspipette 23

Die Pipette für feste Reagenzien 26

Analyse des Zürcher Leuchtgases 28

Bestimmung von Kohlenmonoxyd, Methan und Wasserstoff in einem Gemisch dieser drei Gase 38

Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff neben Kohlendioxyd 44

Darstellung des Stickoxyduls 44

Bestimmung des Stickoxyduls 47

Bestimmung des Stickoxydes 48

Darstellung des Stickoxydes 50

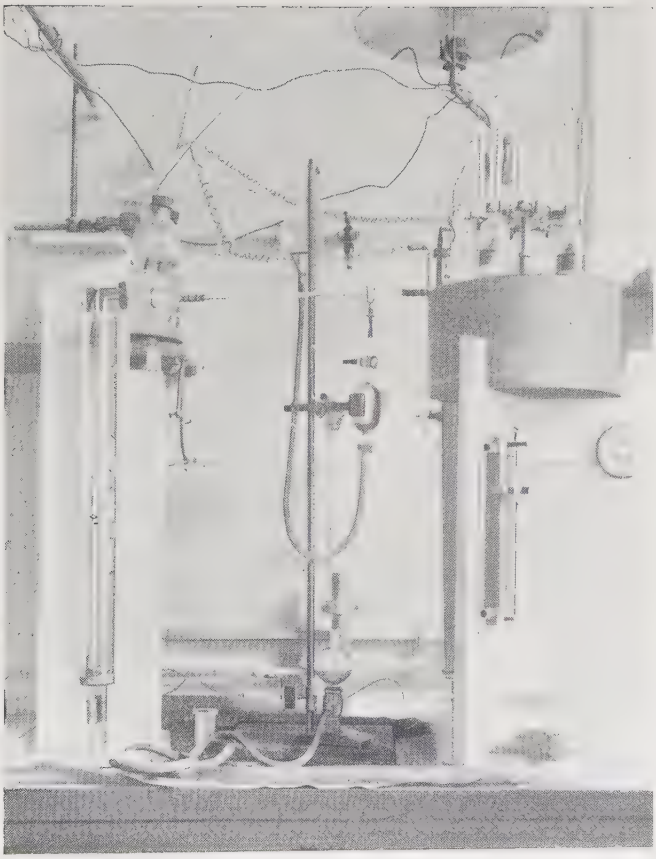
Neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydes . . 54

Bestimmung von Stickoxydul und Stickoxyd neben einander 57

Bestimmung eines Gemisches von Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlendioxyd 60

Bestimmung des Stickoxyduls, Stickoxydes und Stickstoff neben Kohlendioxyd 65

Zusammenfassung 67



Der Apparat.

Was nun den Hempel'schen Apparat anbelangt, so ist man bei demselben von der Einteilung des Meßgefässes vollständig unabhängig, da man ja stets bei *konstantem Volumen* arbeitet und den Partialdruck eines jeden Bestandteiles mißt. Man kann auch nach der Hempel'schen Methode bei Anwendung sehr kleiner Gasvolumina tadellose Resultate erzielen, jedoch erfordert die Handhabung des Apparates sehr große Übung. So ist es z. B. enorm schwierig, das Gas aus der Absorptionspipette in das Meßgefäß zu bringen, da nicht die geringste Menge der Absorptionsflüßigkeit in das Gefäß mit übertreten darf, weil sonst merkliche Fehler bei der Ablesung des Partialdruckes entstehen.

Um diese Übelstände zu umgehen, ließ ich eine Gasbürette nach Regnault und Reiset[1]) anfertigen, die, was die Genauigkeit der Resultate betrifft, nichts zu wünschen übrig läßt; allein, bei der Analyse von einigermaßen kompliziert zusamengesetzten Gasgemischen ergibt sich der Übelstand, daß die Berechnung der Analysenwerte sehr umständlich und mithin außerordentlich zeitraubend wird.

Meine erste Aufgabe war es nun, einen Apparat zu konstruieren, der es gestattst, kleine Gasvolumina anzuwenden und rasch zu genauen Resultaten zu gelangen.

Ich glaube, daß mir dies nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen sein dürfte.

---

1) Ann. Chim. Phys., 3., XXVI, S. 333.

Beschreibung des neuen Apparates.

Der Apparat zerfällt im wesentlichen in zwei Hauptbestandteile: die Bürette einerseits, und die Wanne mit den Absorptionspipetten anderseits. Die Bürette, welche eine Modifikation der Hill'schen Bürette ist, zerfällt ihrerseits wieder in zwei Teile: die eigentliche Bürette (No. 19, Fig. 1), (Fig. 10) und das U-Rohr (No. 34, Fig. 1).

Die eigentliche Bürette ist in fünf Teile von je 20 ccm. Voluminhalt eingeteilt. Um ein genaues Ablesen zu ermöglichen, ist sie an den Stellen, wo sich die Teilstriche befinden, stark verengt, sodaß sie das Aussehen von fünf miteinander vereinigten Vollpipetten mit kurzen Verbindungsröhren, an denen sich die Teilstriche befinden, erhält. Während das untere Ende der Bürette durch ein Glasrohr von der Dicke eines Barometerrohres mittels des Dreiweghahnes (No. 23, Fig. 1) einerseits mit dem Niveaugefäß, anderseits mit dem U-Rohr und dem Niveaugefäß in Kommunikation gebracht werden kann, steht das obere Ende der Bürette mittelst eines Kapillarrohres sowohl mit der Wanne in welcher sich die Absorptionspipetten befinden, als auch mit dem U-Rohr in Verbindung.

Der mit der eigentlichen Bürette in direkter Verbindung stehende innere Schenkel des U-Rohres besteht aus einem 6 mm. dicken Glasrohr, dessen Voluminhalt vom Nullpunkt der eigentlichen Bürette an beginnend in 21 ccm. mit einer Unterteilung von 0,1 ccm. eingeteilt ist. Am unteren Teil des U-Rohres, wo

dasselbe mittelst des Dreiweghahnes (No. 23, Fig. 1) mit der eigentlichen Bürette sowie mit dem Niveaugefäß kommuniziert, befindet sich eine Regulierschraube (No. 22, Fig. 1), welche eine genaue Einstellung des Quecksilberniveaus im U-Rohr erlaubt.

Der äußere Schenkel des U-Rohres steht durch einen gewöhnlichen, eingeschliffenen Glashahn (No. 17, Fig. 1) mit dem kleinen Reservoir (a, Fig. 10) in Verbindung.

Die ganze Bürette befindet sich, um gleichmäßige Temperatur während der Ausführung einer Analyse zu erzielen, in einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder (No. 21, Fig. 1), in den ein genaues Thermometer eingehängt ist.

Den zweiten Hauptbestandteil des Apparates bildet die Wanne mit den Absorptionspipetten. Die zu meinen Versuchen dienende Wanne ließ ich aus bestem, alten Eichenholz herstellen. Häufig jedoch zeigte es sich, daß das schwere Quecksilber sich durch die Fugen des Holzes eine Bahn bildete, wodurch die Wanne undicht wurde. Ich glaube daher, daß es von großem Vorteil wäre, sich die Wanne aus Glas oder Porzellan anfertigen zu lassen. Sie ist ein zylindrisches Gefäß von 36 cm. Durchmesser und 18 cm. Höhe. In diesem Gefäß befindet sich ein ringförmiger Kanal, dessen äußerer Durchmesser 25,5 cm. mißt, während er 6 cm. breit und 4 cm. tief ist. An der der Bürette zunächst liegenden Seite der Wanne ist der Kanal schachtförmig vertieft. (No. 2, Fig. 1). Dieser Kanal dient zur Aufnahme des Quecksilbers.

Im Zentrum der Wanne befindet sich ein drehbares Stativ (No. 3, Fig. 1), welches mit acht Klammern, zur Befestigung der Absorptionspipetten dienend, versehen ist. Die nicht in Verwendung stehenden Absorptionspipetten befinden sich schwimmend in der Wanne und sind nur leicht an den Klammern befestigt. (No. 4, Fig. 1).

Die jeweiligs in Benützung stehende Absorptionspipette wird

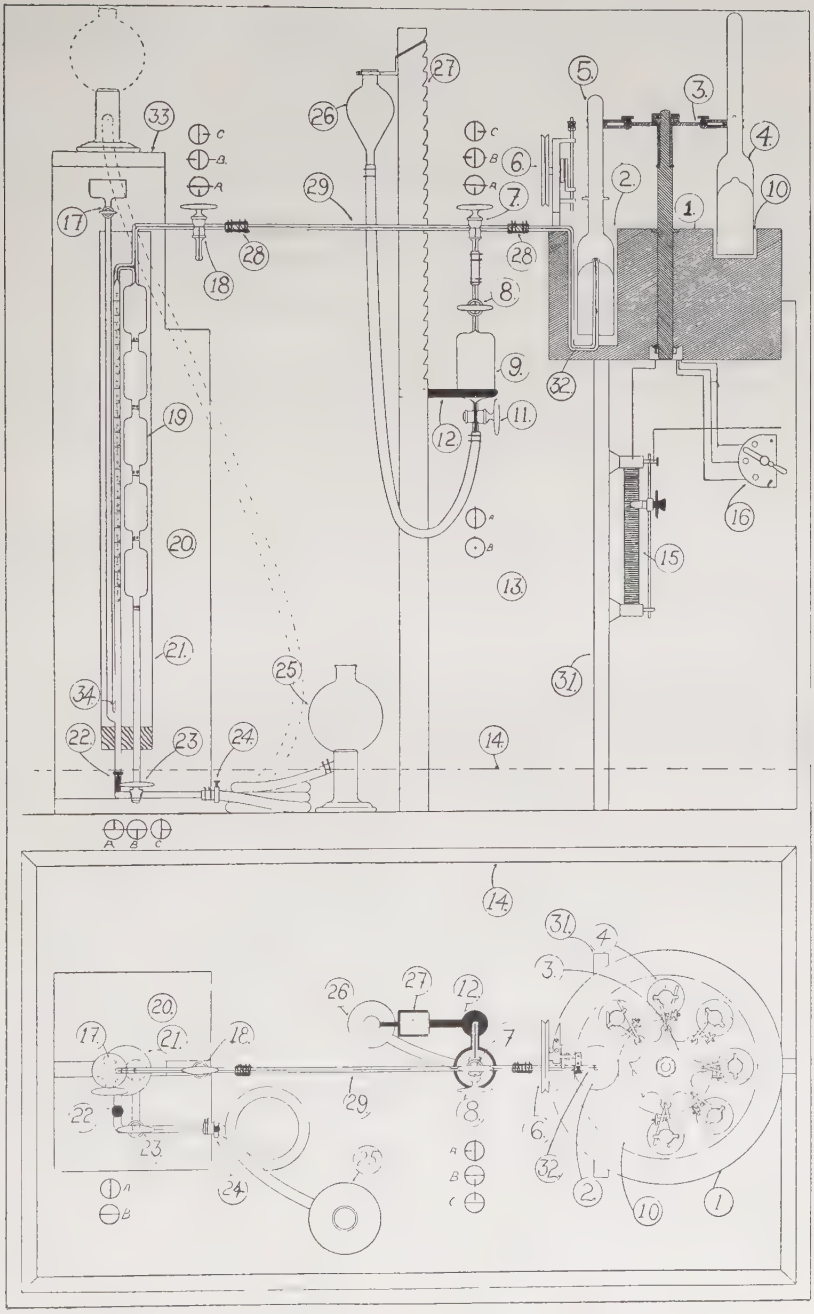


Fig. 1.

in die schachtförmige Vertiefung der Wanne eingetaucht und mittelst der Klammer, welche sich am Stativ befindet, befestigt.

Als Verbindungsstück zwischen Bürette und Wanne dient ein Kapillarrohr; dieses besteht zweckmäßig nicht aus einem einzigen Stück, sondern ist an zwei Stellen unterbrochen und durch Gummischläuche mit Ligaturen (No. 28, Fig. 1) ersetzt, damit die Verbindung zwischen Bürette und Wanne nicht zu starr wird. An dem Ende, wo das Kapillarrohr in die Wanne, respektive in die schachtförmige Vertiefung derselben eintaucht, ist es U-förmig (No. 32, Fig. 1) gebogen und mündet in den durch Quecksilber abgeschlossenen Hohlraum der Absorptionspipette.

Sieben Centimeter von der Bürette entfernt, befindet sich in dem Verbindungsstück ein Dreiweghahn nach Drehschmidt (No. 18, Fig. 1), mittelst dessen die Gasprobe in die Bürette gebracht wird. Ein zweiter Drehschmidt'scher Hahn (No. 7, Fig. 1) befindet sich einige Centimeter vor der Wanne. Dieser dient dazu, die Gasprobe nach Absorption eines Bestandteiles derselben von dem Absorptionsmittel zu trennen. Zweckmäßig ist es, wenn dieser Drehschmidt'sche Hahn mittelst eines Gummischlauches (mit Ligaturen) mit einem zweiten Drehschmidt'schen Hahn (No. 8, Fig. 1) in Verbindung steht.

Dieser Letztere hat doppelten Zweck:

1. Um die Verbindung mit dem Quecksilberreservoir (No. 9, Fig. 1) sowie dem Niveaurohr (No. 26, Fig. 1) *H* bei geöffnetem Hahn (No. 11, Fig. 1) herzustellen, wodurch bei hochgestelltem Niveaurohr No. 26, Quecksilber in das Verbindungsstück eindringt und die Gasprobe in die Bürette zurückbefördert.

2. Um Wasser oder andere Waschflüßigkeiten in den U-förmig gebogenen Teil des Verbindungsstückes einsaugen zu können, und so denselben zu reinigen.

Beschreibung der verschiedenen zur Absorption dienenden Pipetten.

Die Pipette welche in Figur 2 abgebildet ist, stellt ein tulpenförmiges Rohr dar, dessen oberer 21 cm. langer und 2 cm. dicker Teil nur als Träger dient: der untere weitere Teil der Röhre ist 12 cm. lang, besitzt einen Durchmesser von 5 cm. und ist nach unten offen. In einer Entfernung von 8 cm. vom untern Ende des weiteren Teiles der Röhre befindet sich eine Glaskappe „E", welche den eigentlichen zur Aufnahme des Absorptionsmittels dienenden Teil der Pipette gegen den übrigen Teil derselben abschließt. In der Mitte dieser Glaskappe befindet sich eine kleine Erhöhung

An dem oberen Teile der Pipette, dem „Träger", befinden sich ungefähr in der Mitte zwei seitliche Glasansätze („B", Fig. 2). mittelst welcher die Pipette, sofern sie außer Gebrauch ist, von dem Stativ (No. 3, Fig. 1) getragen wird.

Soll die Pipette zur Absorption in Verwendung kommen, so wird sie in die schachtförmige Vertiefung der Wanne eingesenkt und zwar so, daß die Spitze des U-förmig gebogenen Kapillarrohres, durch welches das Gas in die Pipette befördert wird, genau in die Erhöhung der Glaskuppe zu stehen kommt. („D", Fig. 3). Dies ist erforderlich, um nach erfolgter Absorption eines Bestandteiles des Gasgemisches das Gas wieder vollkommen in die Bürette zurücktreiben zu können.

Der Hohlraum „C" welcher sich über demjenigen Teile der Pipette befindet, der zur Aufnahme des Absorptionsmittels dient, gestattet in den oben genannten Teil der Pipette hineinzusehen, was insbesondere beim Einsenken der Pipette in das Quecksilber von größter Wichtigkeit ist, um konstatieren zu können, ob die Spitze des Kapillarrohres genau in die Erhöhung der Glaskuppe zu stehen kommt. Ebenso ermöglicht diese Vorrichtung bei der Verbrennung eines Gasrestes den Prozeß von außen verfolgen und regulieren zu können.

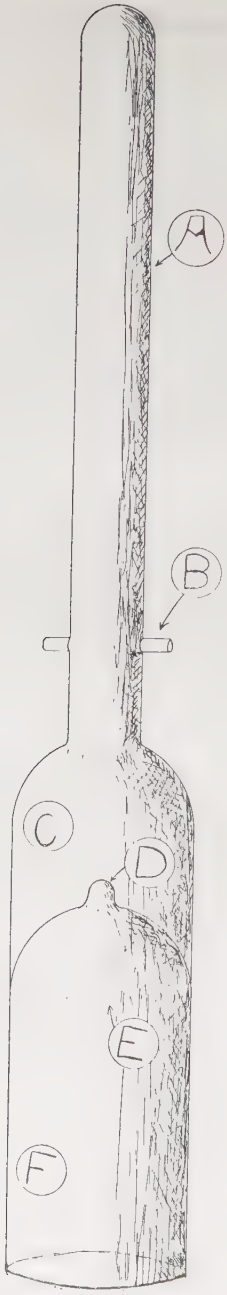


Fig. 2.

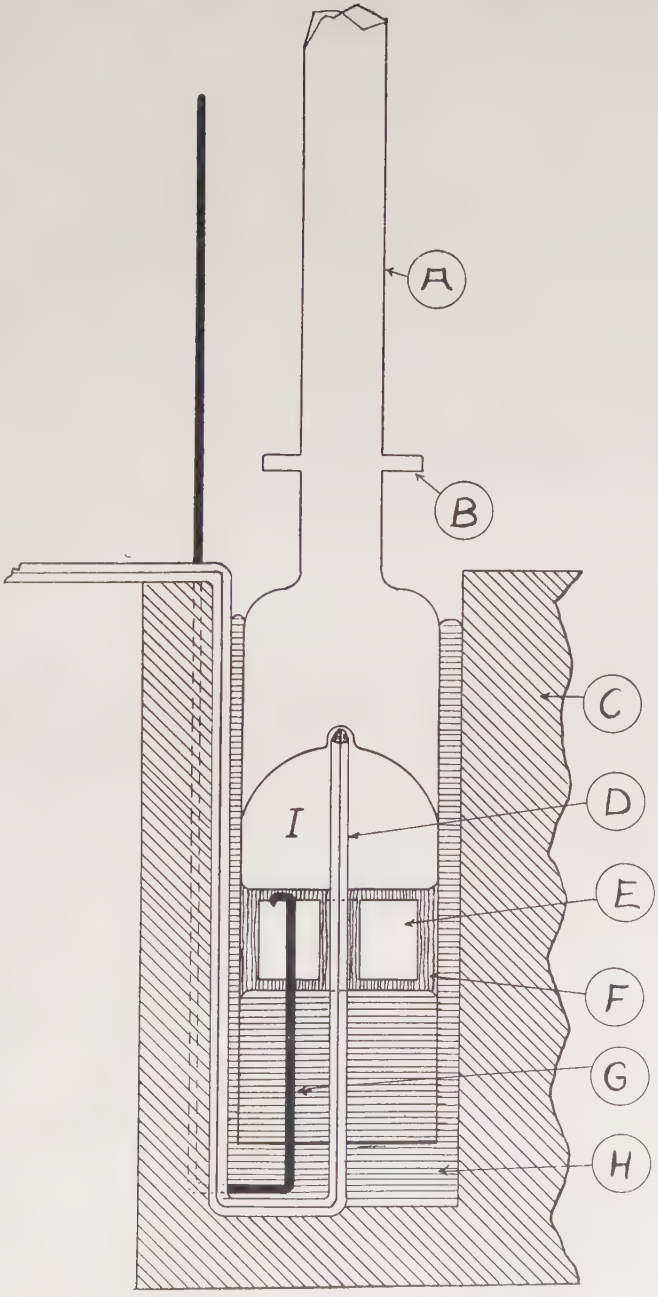


Fig. 3.

Füllung und Entleerung der Pipette.

Um eine Absorptionspipette mit einem flüßigen Reagens zu füllen, ist es vor allem notwendig, die Luft vollständig aus der Absorptionspipette zu entfernen. Zu diesem Zwecke senkt man dieselbe in die schachtförmige Vertiefung der Wanne und zwar so, daß das Ende des U-förmig gebogenen Kappillarrohres genau in die Erhöhung der Glaskuppe zu stehen kommt. Nun dreht man den der Wanne zunächststehenden Dreiweghahn des Verbindungsstückes zwischen Wanne und Bürette in der Weise, daß Verbindung zwischen der Wanne und dem Niveaurohr (No. 26, Fig. 1) des Verbindungsstückes hergestellt wird. Durch Senken des Niveaugefäßes wird die Luft aus der Absorptionspipette entfernt und sammelt sich in dem Reservoir (No. 26, Fig. 1) an, aus dem sie leicht entfernt werden kann. Jetzt hebt man die Absorptionspipette aus der schachtförmigen Vertiefung heraus und befestigt sie an dem Stativ, so daß die beiden seitlichen Glasansätze über der Klammer des Stativs zu stehen kommen.

Zur Füllung verwendet man zweckmäßig eine gewöhnliche Vollpipette von 25 cm., welche wie Figur 4 zeigt. unten hackenförmig umgebogen ist. Diese mit Reagens gefüllte Vollpipette bringt man nun in die Wanne unter die Absorptionspipette und bläst das Reagens in den Hohlraum derselben.

Um ein unbrauchbar gewordenes Reagens aus der Absorptionspipette zu entfernen, bedient man sich am besten einer flachen Kristallisierschale. Man schraubt die Absorptionspipette von dem Stative los, schiebt die Kristallisierschale unter die Öffnung der Absorptionspipette und hebt Letztere. Nun, indem man den Träger der Absorptionspipette mit der einen Hand hält, während man mit der anderen Hand die Kristallisierschale gegen die Absorptionspipette drück, hebt man das Ganze über das Quecksilberniveau der Wanne hinaus. Dann neigt man die Absorptionspipette, wie in Fig. 5 dargestellt ist, wodurch

Fig. 4.

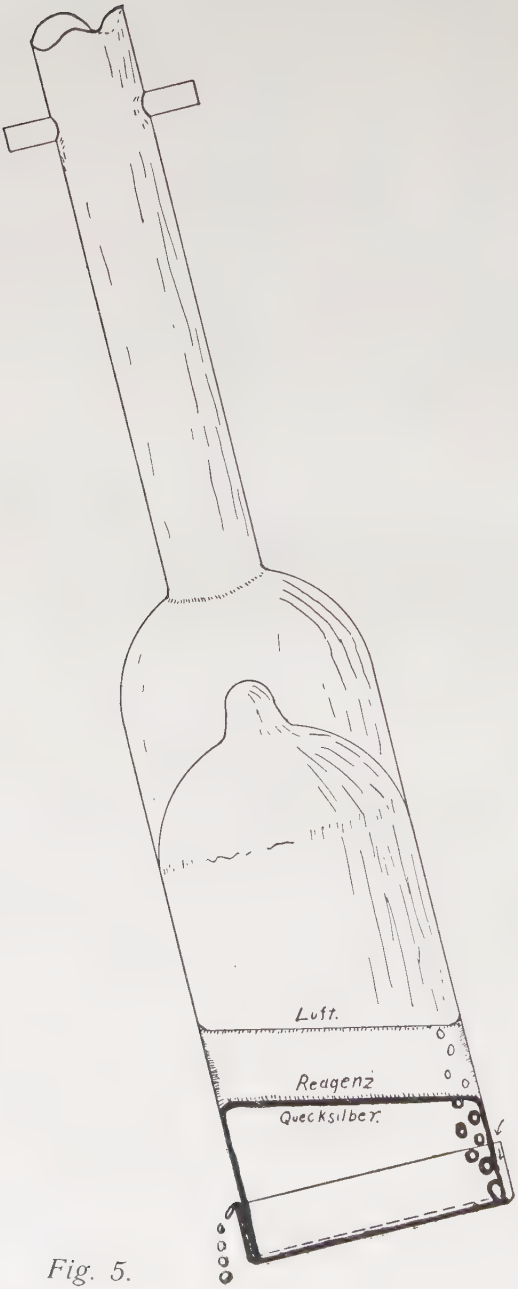


Fig. 5.

Quecksilber aus der Absorptionspipette in die Wanne tropft. Sobald sich nur mehr eine geringe Menge Quecksilber in der Absorptionspipette befindet, bringt man den Inhalt derselben in eine Porzellanschale. Nach dem Entfernen des Reagens reinigt man das Quecksilber und bringt es in die Wanne zurück. Die Absorptionspipette wird nun gereinigt, getrocknet und so für eine neue Analyse vorbereitet.

Der Schüttelapparat.

Um das Gas zum Zwecke der Absorption innig mit dem Absorptionsmittel in Berührung zu bringen, bedient man sich eines kleinen Rührers. Dieser besteht aus einem zylindrischen Holzstücke von 1 cm. Höhe und 4 cm. Durchmesser, welches in der Mitte ein Loch von 1 cm. Durchmesser besitzt. Dieses Holzstück ist an einem 2 mm. dicken U-förmig gebogenen Stahldraht befestigt, wie in Figur 6 ersichtlich.

Damit die verschiedenen Absorptionsmittel den Rührer nicht angreifen, wurde das Holzstück vor dem Gebrauch in Paraffin ausgekocht und langsam darin abgekühlt, sodaß man sicher sein konnte, daß alle Poren mit Paraffin gefüllt sind.

Jede Absorptionspipette besitzt ihren eigenen Rührer. Wird also eine Absorptionspipette nach erfolgter Absorption außer Betrieb gesetzt, so wird sie samt ihrem Rührer aus der schachtförmigen Vertiefung der Wanne gehoben.

(Bei meinen späteren Analysen ließ ich mir einen Rührer aus Glas anfertigen, der im wesentlichen dieselbe Gestalt hatte wie der Holzrührer.)

Um den Rührer in Bewegung zu setzen, bedient man sich am besten eines kleinen Elektromotors, der ein Rad mit einem Excenter treibt (No. 6, Fig. 1).

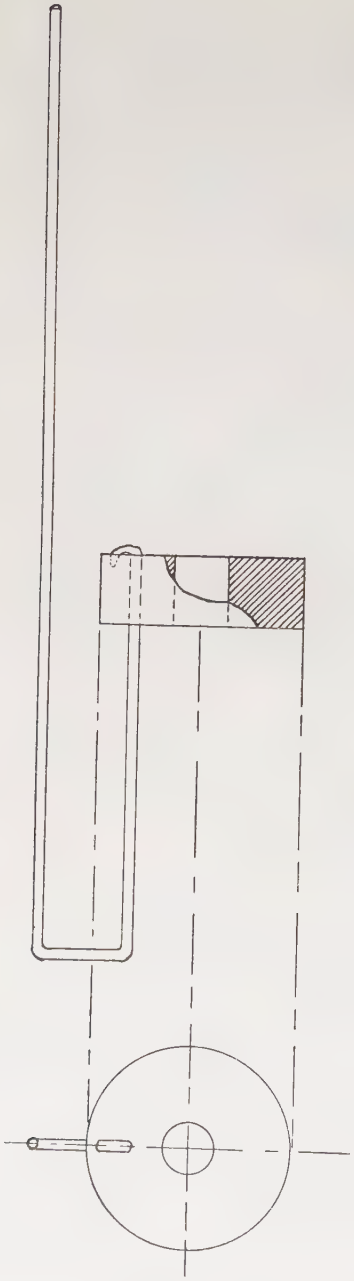


Fig. 6.

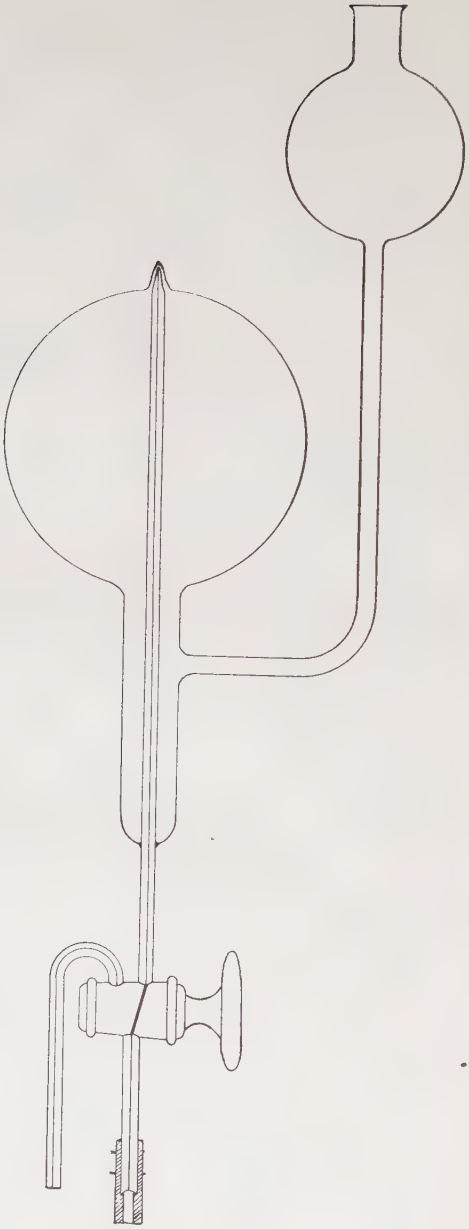


Fig. 7.

Die Oleumpipette.

Für Reagenzien, welche Quecksilber angreifen, kann man sich natürlich der oben beschriebenen Absorptionspipette nicht bedienen. Für solche Zwecke benüzt man die in Figur 7 abgebildete Pipette, welche eine Modifikation der Drehschmidt'schen darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem kolbenförmigen Glasgefäße, in welches eine Kapillarröhre, die bis in die am Boden des Kolbens befindliche Erhöhung reicht, eingeschmolzen ist. Unter dem kugelförmigen Teile des Kolbens ist ein seitliches Rohr mit einem kleinen Reservoir, welches zur Aufnahme des Reagens dient, angeschmolzen. Der Kolben selbst ist, um das Gas innig mit dem Reagens in Berührung bringen zu können, mit Glasperlen gefüllt.

Im unteren Teil des Kapillarrohres befindet sich ein Greiner-Friedrichs-Hahn. An Letzteren ist ein kleines U-förmig gebogenes Kapillarrohr angeschmolzen, welches so lang sein muß, daß es, wenn die Oleumpipette in Gebrauch gesetzt wird, ca. einen halben Centimeter in das Quecksilber der Wanne eintaucht. Am unteren Ende des Kapillarrohres befestigt man ein Stück eines guten elastischen Gummischlauches mit Ligaturen in der Weise, daß der Gummischlauch einen halben Centimeter über das Ende des Kapillarrohres hervorragt.

Mittelst dieses Schlauchstückes verbindet man dann die Oleumpipette mit dem U-förmig gebogenen Rohrende des Verbindungsstückes, welches in der schachtförmigen Vertiefung der Wanne mündet.

Die Verbrennungspipette.

Die zur Verbrennung des Gasrestes zur Verwendung kom- Pipette stellt eine Modifikation der Verbrennungspipette nach

Winkler-Dennis[1]) und der nach M. Bretschger[2]) dar. Der Glasteil der Pipette ist genau derselbe wie bei der Absorptionspipette für flüßige Reagenzien.

Zur Zuleitung des elektrischen Stromes, durch den die Verbrennung bewerkstelligt wird, befinden sich in dem Holzteil des Rührers zwei 8 cm. lange und 6 mm. dicke Röhrchen eingekittet, (Fig. 8), in die unten zwei kurze Platindrähte eingeschmolzen sind. Oben sind die Röhrchen schwach trichterförmig erweitert. so daß sie sich beim Einsenken in die Wanne mit Quecksilber füllen. An dem dem Träger des Rührers zunächst stehenden Röhrchen ist unten am Platindraht ein gut isolierter Leitungsdraht befestigt, der um den Träger des Rührers gewunden ist und zur Batterie führt. Die Stelle, an der der Zuleitungsdraht mit dem Platindraht verbunden ist, muß gut mit Schellack isoliert sein, um keinen Kontakt mit dem Quecksilber der Wanne herzustellen. Die Platinspitze des zweiten Röhrchens taucht direkt in das Quecksilber der Wanne, so daß also der Stromkreis geschlossen ist, wenn man den von der Batterie kommenden Draht an irgend einer Stelle in das Quecksilber der Wanne taucht. In die oberen schwach erweiterten offenen Enden der Glasröhren steckt man je einen blanken haarnadelförmig gebogenen Stahldraht. Die beiden Stahldrähte verbindet man mit dem 0,25 mm. dicken, spiralförmig gewundenen Platindraht, der durch einen 24 Volt starken Strom zum Glühen gebracht wird.

Zum Regulieren des Stromes schaltet man in den Stromkreis einen Widerstand ein.

---

1) Zeitschr. f. Anorg. Ch., 19, (1899), S. 179.
2) F. P. Treadwell: Lehrbuch der Analyt. Ch., II. Band, 5. Aufl., S. 655.

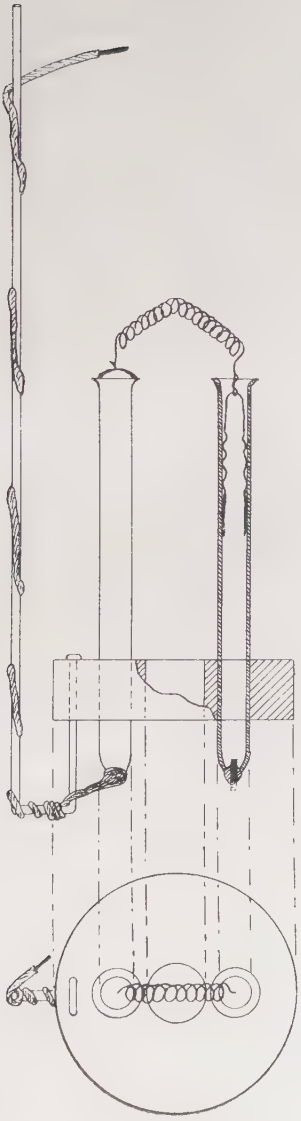


Fig. 8.

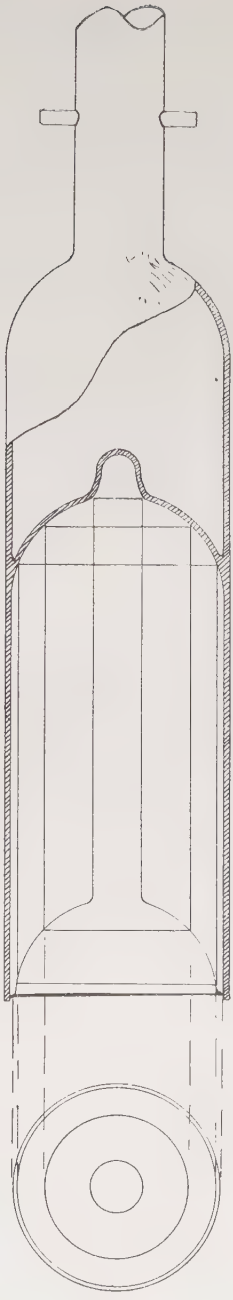


Fig. 9.

Die Pipette für feste Reagenzien.

Die zur Aufnahme der festen Reagenzien bestimmte Pipette ist genau dieselbe wie diejenige für flüßige Reagenzien, nur enthält sie im Hohlraum einen besonderen Träger. Dieser ist ein trichterförmiges Rohr, welches verkehrt in den Hohlraum der Pipette gesteckt wird. Auf diesem Träger sitzen zwei zylinderförmige Glasröhren, von welchen die eine einen, um 1 cm. größeren Durchmesser besitzt als die andere (Fig. 9). Die Hohlräume zwischen Träger und Zylinder, sowie zwischen den beiden Zylindern füllt man mit dem festen Reagens, z. B. Kalistangen aus. Getragen wird der Träger samt den beiden Zylindern und dem Reagens von dem Quecksilber der Wanne.

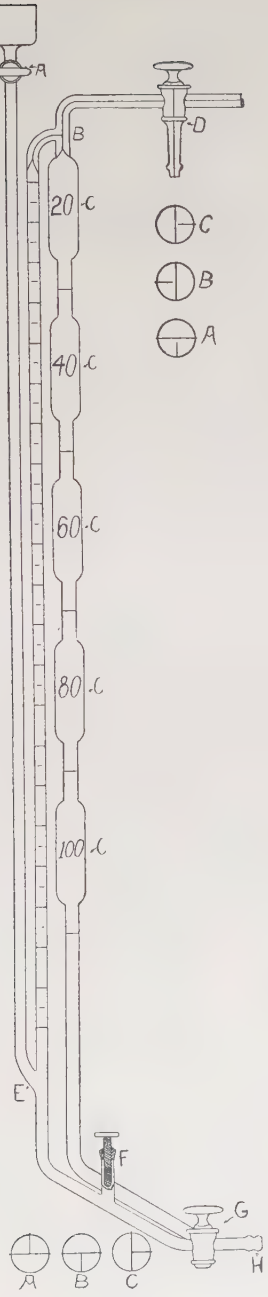


Fig. 10.

Analyse des Zürcher Leuchtgases.

Vor Beginn der Analyse ist der ganze Apparat mit Quecksilber zu füllen. Hierauf stellt man Verbindung zwischen dem der Bürette zunächst liegenden Hahn (No. 18, Fig. 1) und dem Gefäß her, in welchem sich die zu untersuchende Gasprobe befindet. In unserem Falle, wo es sich um die Durchführung einer Leuchtgasanalyse handelt, lassen wir durch einen guten dichten, schon länger in Verwendung gewesenne Gasschlauch zuerst etwas Gas aus der Leitung ausströmen und befestigen denselben mittelst Ligaturen mit dem oben genannten Hahn. Während vor Beginn der Analyse der Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1) sowie der gewöhnliche Hahn des U-Rohres (No. 17, Fig. 1) geschlossen waren und das Niveaurohr der Bürette hoch stand, stellt man das Niveaurohr tief und öffnet den Hahn, durch welchen die Gasprobe aufgenommen werden soll. Nun bringt man den gewöhnlichen Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1) langsam in Stellung „A", sodaß Verbindung zwischen eigentlicher Bürette, U-Rohr und Niveaurohr hergestellt wird, wodurch das durch das Gas verdrängte Quecksilber in das Niveaurohr abfliessen kann. Sobald das einströmende Leuchtgas die ersten zwei Kugeln der Bürette gefüllt hat, schließt man den Drehschmidt-Hahn, stellt das Niveaurohr des Verbindungsstückes (No. 26, Fig. 1) hoch und dreht die Hähne in der Weise, daß Verbindung zwischen Niveaurohr und Bürette hergestellt ist, wobei man jedoch anfangs noch den Drehschmidt-Hahn (No. 18, Fig. 1) geschlossen

hat. Nun öffnet man langsam den soeben erwähnten Drehschmidt-Hahn und läßt soviel Quecksilber in die Bürette einfliessen, daß die Kapillare mit Quecksilber gefüllt ist. Man schließt wieder den Drehschmidt-Hahn 18, und bringt den gewöhnlichen Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1) in die Lage „C", sodaß die eigentliche Bürette nur mit dem Niveaurohr kommuniziert. Jetzt stellt man durch Heben oder Senken des Niveaurohres das Quecksilber genau auf die Marke zwischen der zweiten und dritten Kugel (oder irgend einen anderen Teilstrich) der Bürette ein; hierauf dreht man den Dreiweghahn in Stellung „B", wodurch nur das U-Rohr mit dem Niveaurohr kommuniziert und öffnet den gewöhnlichen Glashahn des U-rohres (No. 17, Fig. 1). Durch Heben oder Senken des Niveaurohres stellt man das Quecksilber auf ungefähr gleiches Niveau in den beiden Schenkeln des U-Rohres. Jetzt wird Hahn 23 geschlossen und um ganz gleiches Niveau in beiden Schenkeln zu erreichen, bedient man sich der kleinen Regulierschraube (No. 27, Fig. 1).

Nun steht das Gas unter Atmosphärendruck. Man notiert den Barometerstand sowie die Temperatur und liest das Volum des Gases, welches man analysieren will, ab. Hat man zum Beispiel in der eigentlichen Bürette 40 ccm. und im rechten des U-Rohres 12,34 ccm. abgelesen, so verwendet man demnach zur Analyse 52,34 ccm. Gas, welches bei der abgelesenen Temperatur und unter dem Druck des abgelesenen Barometerstandes steht.

Nachdem das Gas abgelesen ist, schreitet man zur Absorption der einzelnen Bestandteile des Gases. In dem gegebenen Falle, wo es sich um Leuchtgasanalyse handelt, absorbiert man zuerst Kohlendioxyd. Zu diesem Zwecke senkt man die Kalipipette in die schachtförmige Vertiefung der Wanne, dreht die beiden Drehschmidt-Hähne so, daß die Bürette mit der Wanne kommuniziert, indem man den gewöhnlichen Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1) in die Lage „A" bringt — Kommunikation zwischen

U-Rohr, Bürette und Niveaurohr. — Man hebt nun das Niveaurohr, wodurch das Gas in die Kalipipette getrieben wird. Sobald Quecksilber aus dem U-förmig gebogenen Ende des Verbindungsstückes austritt, schließt man beide Drehschmidt-Hähne des Verbindungsstückes, sowie Hahn No. 17 am linken Schenkel des U-Rohres der Bürette und den gewöhnlichen Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1). Hierbei ist darauf zu achten, daß auch der linke Schenkel des U-Rohres der Bürette bis zum gewöhnlichen Hahn No. 17 mit Quecksilber gefüllt ist.

Das Gas, welches sich jetzt in der Kalipipette befindet, wird während drei Minuten mittelst des Rührers innig mit der Absorptionsflüßigkeit gemischt. Nach erfolgter Absorption stellt man zuerst das Niveaurohr der Bürette tief, bringt den gewöhnlichen Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1) in die Stellung „A" und stellt mittelst dem der Bürette zunächst liegenden Dreiweghahn (No. 7, Fig. 1) Verbindung zwischen Wanne und Bürette her, wodurch das Gas wieder in die Bürette zurückgetrieben wird.

Sobald das Reagens knapp an den Dreiweghahn (No. 7, Fig. 1) herankommt, dreht man ihn so, daß Verbindung zwischen dem Niveaurohr des Mittelstückes und Bürette hergestellt ist. Bei hochgehaltenem Niveaurohr wird nun das Gas durch das Quecksilber in die Bürette zurückbefördert.

Sobald einige Tropfen Quecksilber aus der Kapillare in die Bürette gefallen sind, schließt man die Hähne des Verbindungsstückes und stellt das Gas wieder in gleicher Weise wie bei der oben beschriebenen Einleitung der Gasprobe in der Bürette ein und liest das Volum, nachdem man Atmosphärendruck hergestellt hat, ab.

In genau derselben Weise verfährt man bei der Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe durch Oleum, oder Brom, des Sauerstoffes durch Pyrogallol oder Natriumhydrosulfit und des Kohlenmonoxydes durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

Zur Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe ist zu bemerken, daß man sich hier keines Rührers bedient, sondern das Gas öfters durch Heben und Senken des Niveaurohres über die mit Oleum benetzten Glasperlen der Pipette auf und ab treibt.

Nach Absorption des Kohlenmonoxydes treibt man den Gasrest, nachdem man sein Volum in der Bürette bestimmt hat, in die Salzsäurepipette, um ihn daselbst von den letzen Spuren Ammoniak zu befreien. Sobald das geschehen ist, nimmt man die Salzsäurepipette samt dem Gas aus der schachtförmigen Vertiefung der Wanne heraus und setzt an ihre Stelle die Verbrennungspipette. Hierauf mißt man in der Bürette ein Volum Sauerstoff ab und treibt dasselbe in die Verbrennungspipette.

Nachdem man wieder an Stelle der Verbrennungspipette die Salzsäurepipette mit dem Gasrest in die schachtförmige Vertiefung gebracht hat, treibt man den Gasrest in die Bürette zurück und liest das Volum ab. Nun bringt man wieder die Verbrennungspipette in die schachtförmige Vertiefung der Wanne; man taucht dieselbe nicht so weit ein, daß das Ende des U-förmig gebogenen Rohres des Verbindungsstückes in die Erhöhung der Glaskuppe der Pipette mündet, sondern nur soweit, daß dasselbe das Quecksilberniveau in der Verbrennungspipette um einen Centimeter überragt. Darauf stellt man den spiralig gewundenen Platindraht, welcher durch Schließung des Stromkreises und Regulierung mittelst des in den Stromkreis eingeschalteten Widerstandes zur schwachen Rotglut erhitzt wird, gerade über die Mündung des Gaseinleitungsrohres.

Um nun in dem Verbindungsstück zwischen Bürette und Wanne das Quecksilber, mit dem es jetzt erfüllt ist, durch Sauerstoff zu ersetzen, öffnet man die beiden Drehschmidt-Hähne des Verbindungsstückes und bringt den gewöhnlichen Dreiweghahn (No. 23, Fig. 1) in die Lage „A", senkt langsam das Niveaurohr der Bürette, wodurch, infolge des erzeugten Minderdruckes, das Quecksilber aus dem Verbindungsstück durch den unter

Druck stehenden Sauerstoff in die Bürette zurückgetrieben wird. Diese Manipulation hat auch noch den Vorteil, daß hiedurch das Gas in der Bürette wie in der Verbrennungspipette unter gleichem Druck steht.

Nun dreht man den Quetschhahn (No. 24, Fig. 1), welcher an dem Schlauch zwischen Bürette und Niveaurohr angebracht ist, vollkommen zu und stellt hierauf das Niveaurohr hoch. Indem man nun langsam den Quetschhahn wieder öffnet, wird der Gasrest allmählich in die Verbrennungspipette getrieben. An der Mündung des Gaseinleitungsrohrs bemerkt man in der Verbrennungspipette ein kleines Flämmchen. In dem Maße wie sich das Gas bei der Verbrennung kontrahiert, schiebt man die Verbrennungspipette in die schachtförmige Vertiefung, wobei man noch darauf zu achten hat, daß der Platindraht nicht zu stark glüht. Sollte dies der Fall sein, so reguliert man den Strom durch den in dem Stromkreis eingeschalteten Widerstand.

Sobald das Gas vollständig in die Verbrennungspipette getrieben wird, schließt man den der Wanne zunächst liegenden Drehschmidt-Hahn (No. 7, Fig. 1) und läßt den Platindraht in der Verbrennungspipette noch drei Minuten glühen. Hierauf unterbricht man den Strom und sobald die Verbrennungspipette abgekühlt ist, treibt man das Gas in die Bürette zurück und liest dessen Volum ab.

Hierauf bringt man an die Stelle der Verbrennungspipette die Kalipipette und absorbiert das bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd. Somit sind alle Daten zur Berechnung des Methans und Wasserstoffs gegeben. Zur Kontrolle absorbiert man noch den überschüssigen Sauerstoff mittelst Pyrogallol. Das zurückgebliebene Gas ergibt den Stickstoff, welcher sich in der Gasprobe befand.

Ich lasse hier nun drei am gleichen Tage ausgeführte Analysen des Zürcher Leuchtgases folgen. Und zwar wurde zuerst eine Probe von circa 160 ccm. in der Bürette aufgefangen,

hierauf in eine leere Absorptionspipette der Wanne getrieben und hier mittelst des Rührers gut gemischt. Von dieser Gasprobe wurden nun drei Analysen ausgeführt, indem jedesmal ein Teil dieser Gasprobe zur Analyse verwendet wurde.

Auf diese Weise konnte ich sicher sein, daß ich stets Gas von derselben Zusammensetzung analysiert hatte.

	I.	II.	III.
Angewandtes Gas	50,02 ccm.	52,34 ccm.	51,44 ccm.
Nach Absorption mit KOH	49,04	51,34	50,42
CO_2 gefunden.	0,98	1,00	1,02
Nach Absorpt. m. Pyrogallol	48,62	50,89	49,96
O_2 gefunden.	0,42	0,45	0,46
Nach Absorpt. mit Oleum	46,39	48,58	47,68
*$C_n H_{2n}$ gefunden.	2,23	2,31	2,28
Nach Absorption mit Cu-Lösung	41,82	43,83	43,06
CO gefunden.	4,57	4,76	4,62
O_2 zugezogen	82,50	87,63	91,43
Gesamtes Volum	124,32	131,45	134,49
N. d. Verbrennung	59,65	63,75	
Kontraktion = V_c	64,67	67,70	67,92
Nach Absorption mit KOH	46,16	49,61	66,57
Methan = V_v	13,48	14,14	54,06
$(V_c - 2\ V_k) \times 2/3$ = vorhandener Wasserstoff =	25,14	26,28	25,90
Nach Absorption mit Pyrogallol	3,21	3,40	3,30

*Unter $C_n H_{2n}$ sind hier die sogenannten „Schweren Kohlenwasserstoffe" verstanden, die ja zum größten Teil aus Aethylen bestehen.

Prozentual ausgedrückt:

	I.	II.	III.
Kohlendioxyd	1,96 %	1,91 %	1,98 %
Sauerstoff	0,84	0,86	0,89
Schwere Kohlenwasserstoffe	4,46	4,41	4,47
Kohlenmonoxyd	9,14	9,09	8,98
Methan	26,95	27,02	26,95
Wasserstoff	50,25	50,21	50,35
Stickstoff	6,40	6,40	6,38

Um nun ein Bild zu erhalten, wie mein Apparat im Vergleich zu anderen Apparaten, welche zur Ausführung exakter Gasanalysen verwendet werden arbeitet, führte ich mehrere Luft-Analysen einerseits mit dem oben erwähnten Hempel'schen[1]) Apparat, anderseits mit meinem neuen Apparat aus.

Für meine ersten Analysen verwendete ich Luft aus der nächsten Umgebung des Chemiegebäudes der *Eidgenössischen Technischen Hochschule*. Zur Entnahme der Luft-Probe bediente ich mich einer circa 120 ccm. fassenden Pipette[2]), welche beiderseits mit Glashähnen versehen war. Diese wurde zuerst mit reinem Quecksilber gefüllt, welches man dann an dem Orte, wo die Probe entnommen werden sollte, ausfliessen ließ.

I. **Luft-Probe vom 26. April 1911, Vormittags 9 Uhr.**

a) Analyse ausgeführt mit meinem Apparat mittelst alkalischer Pyrogallollösung, ergab Sauerstoff = 20,84 %.

b) Analyse, mit einem Teil der gleichen Luft-Probe ausgeführt im Hempel'schen Apparat ebenfalls durch Absorption mittelst alkalischer Pyrogallollösung,
ergab Sauerstoff = 20,81 %.

1) Hempel: Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 67.
2) Hempel: Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., S. 5.

II. Luft-Probe vom 27. April, Nachmittags 3 Uhr.

In gleicher Weise ausgeführt,

ergab in meinem Apparat Sauerstoff = 20,78 %

ergab in Hempels Apparat Sauerstoff = 20,84 %

III. Luft-Probe vom 29. April, Vormittags 11 Uhr.

Ausgeführt wie Probe I.

ergab in meinem Apparat Sauerstoff = 20,79 %

ergab in Hempels Apparat Sauerstoff = 20,78 %

IV. Luft-Probe vom 2. Mai, Vormittags 8 Uhr.

a) Ausgeführt in meinem Apparat durch Verbrennen mittelst einer abgemessenen Menge Wasserstoffs.

Angewandte Probe	47,66 ccm.	
Zugesetzter Wasserstoff	22,63 ccm.	
Gesamtvolum	70,29 ccm.	
Nach der Verbrennung	40,44 ccm.	
Kontraktion = V_k	29,85 ccm.	
1/3 V_k = Sauerstoff	9,95 ccm.	= 20,87 %

b) Dieselbe Probe in Hempels Apparat

ergab Sauerstoff = 20,89 %

V. Luftprobe vom 4. Mai, Nachmittags 3 Uhr.

a) Ausgeführt wie Probe IV;

Angewandte Probe	44,37 ccm.	
Zugesetzter Wasserstoff	21,42 ccm.	
Gesamtvolum	65,79 ccm.	
Nach der Verbrennung	37,98 ccm.	
Kontraktion = V_k	27,81 ccm.	
1/3 V_k = Sauerstoff	9,27 ccm.	= 20,89 %

c) Dieselbe Probe in Hempels Apparat

ergab Sauerstoff = 20,88 %

Da Kreusler bei seinen Analysen stets höhere Werte für Sauerstoff[1]) fand, suchte ich nun reinere Luft zu den Analysen als die mir hier zur Verfügung stehende unreine Stadtluft. Zu diesem Zwecke ersuchte ich meine beiden Kollegen, die Herren Dr. von Escher und N. Taylor, mir von einer Bergtour Luftproben mitzubringen, wofür ich ihnen hier meinen besten Dank ausspreche.

Die folgende analysierte Luftprobe stammt vom Kleinen Mythen (Höhe 1823 Meter), wo sie die erwähnten Herren am 7. Mai, 1 Uhr Nachmittags fassten. Die Entnahme der Probe erfolgte hier nicht wie bei den früher erwähnten Versuchen durch Ausfliessenlassen des Quecksilbers aus einer mit Hähnen versehenen Pipette, sondern man verwendete hierzu ein ca. 200 ccm. fassendes pipettenförmiges Glasgefäß, dessen beide, zu Kapillaren ausgezogene Enden mittelst guter elastischer Gummischläuche und Glasstopfen verschlossen waren. Zum Zwecke der Probeentnahme wurden die Glasstopfen aus den Gummischläuchen entfernt und durch mehrmaliges Einsaugen die darin befindliche Luft durch die Bergluft ersetzt. Hierauf wurden die Glasstopfen in die Gummischläuche in der Weise eingeführt, daß Glas an Glas war. Um die Probe gut abzudichten, wurden beiderseits doppelte Ligaturen angebracht.

Diese Proben wurden am nächsten Tag, also am 8. Mai, 8 Uhr Morgens durch Verbrennen mittelst reinem Wasserstoff analysiert.

Luft-Probe vom Kleinen Mythen.

a) Ausgeführt wie Probe IV;

Angewandte Probe	89,53 ccm.
Zugesetzter Wasserstoff	50,25 ccm.
Gesamtvolum	139,78 ccm.

1) Landwirtschaftliche Jahrbücher 1885, S. 333; Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie, M. F., 6, 537.

Nach der Verbrennung	83.74 ccm.		
Kontraktion V_k	56,68 ccm.		
1/3 V_k = Sauerstoff =	18,68 ccm.	=	20,86 %

b) Dieselbe Probe in Hempels Apparat ergab Sauerstoff = 20,87 %

Eine weitere Probe vom Sustenhorn (Höhe 3500 M.) vom 12. Mai, Nachmittags 3 Uhr, wurde in analoger Weise wie die Luftprobe vom kleinen Mythen analysert und ergab folgende Resultate:

a) Ausgeführt wie Probe IV;

Angewandte Probe	76,66 ccm.		
Zugesetzter Wasserstoff	82,25 ccm.		
Gesamtvolum	158,91 ccm.		
Nach der Verbrennung	110,78 ccm.		
Kontraktion V_k	48,13 ccm.		
1/3 V_k = Sauerstoff =	16,04 ccm.	=	20,92 %

b) Dieselbe Probe in Hempels Apparat ergab Sauerstoff = 20,90 %

Aus den oben angeführten Analysen ersehen wir, daß sich in meinem Apparate selbst bei Anwendung ganz kleiner Gasproben sehr zufriedenstellende Resultate erreichen lassen und daß dieselben fast gar nicht von den Resultaten, welche ich mit dem Apparate von Hempel erhielt, differieren.

Bestimmung von Kohlenmonoxyd, Methan und Wasserstoff in einem Gemisch dieser drei Gase.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell verglich ich die zwei Methoden, welche die Bestimmung von Kohlenmonoxyd, Methan und Wasserstoff in einem Gemisch dieser drei Gase ermöglichen.

Die erste Methode ist die, welche man in dem gewöhnlichen Gange einer Leuchtgasanalyse anzuwenden pflegt: nämlich Absorption des Kohlenmonoxydes durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung und Bestimmung von Methan und Wasserstoff durch Verbrennung mit Sauerstoff und nachherige Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxydes.

Bei der zweiten Methode wird das Kohlenmonoxyd nicht wie im ersten Falle direkt durch Absorption bestimmt, sondern es wird das Gasgemisch sofort mit einer gemessenen Probe Sauerstoff verbrannt, hierauf das Kohlendioxyd absorbiert und der nicht verbrauchte Sauerstoff bestimmt. Nach der Bunsen'schen Formel lassen sich die drei Unbekannten berechnen.

Reindarstellung der einzelnen Bestandteile obigen Gasgemisches.

1. **Kohlenmonoxyd:** Dieses Gas wurde nach dem Verfahren von W. Allner[1]) dargestellt, indem ich Ameisensäure (Spez. Gew. 1,2) tropfenweise auf in einem Ölbad auf 150° C.

1) Jnaug. Dissert., Karlsruhe, 1905.

erwärmte Schwefelsäure einwirken ließ. Die Reaktion geschieht nach folgender Gleichung:

$$HCOOH = H_2O + CO$$

Das entstehende Gas wurde zuerst durch einen Liebig'schen Kühler geleitet, um es von der größten Menge Feuchtigkeit zu befreien. Hierauf wurde es durch eine Flasche konzentrierter Kalilauge geschickt und dann in einer mit Quecksilber gefüllen Absorptionspipette aufgefangen. Um mich von der Reinheit des Gases zu überzeugen, behandelte ich eine Probe mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, wobei dieselbe vollständig absorbiert wurde.

2. **Methan:** Dieses Gas wurde dargestellt durch Zersetzung von Aluminiumkarbid mittelst Wasser[1]). Die Einwirkung von Wasser auf Aluminiumkarbid erfolgt nach Moissan quantitativ nach der Gleichung:

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O = 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3$$

Um das erhaltene Gas von Kohlendioxyd, das sich in dem zur Darstellung benützten destilliertem Wasser befinden konnte, zu befreien, wurde dasselbe zuerst durch eine Waschflasche mit Kalilauge (1 : 2) geleitet; hierauf wurde es mit Oleum geschüttelt, um etwa entstandene ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu entfernen; schließlich wurde das Gas mit einer Lösung von Palladiumsol und Ammoniumpikrat[2]) behandelt, um etwa entstandenen Wasserstoff zu beseitigen.

Von der Reinheit des so erhaltenen Gases überzeugte ich mich durch Ausführung von drei Verbrennungsanalysen, welche ich mit elektrolytisch dargestelltem Sauerstoff[3]) durchführte.

---

1) Compt. rend. **119,** 16. Zeitschr. f. Anorg. Chemie, **11,** 301 (1896).
2) B. B., Bd. **43,** S. 243 (1910).
3) Siehe Seite 41.

Analyse I.

Zur Analyse angewandt	21,74 ccm.	
Sauerstoff zugegeben	68,44 ccm.	
Gesamtvolum	90,18 ccm.	
Nach der Verbrennung	46,74 ccm.	
Kontraktion = V_k	43,44 ccm.	
1/2 V_k = Methan		21,72 ccm.
Nach Absorption mit Kalilauge	25,05 ccm.	
Kontraktion V_c = CO_2 = Methan		21,69 ccm.
	Mittel	21,705 ccm.
	Methan	99,83 %.

Analyse II.

Zur Analyse angewandt	21,17 ccm.	
Sauerstoff zugegeben	74,60 ccm.	
Gesamtvolum	95,77 ccm.	
Nach der Verbrennung	53,47 ccm.	
Kontraktion = V_k	42,30 ccm.	
1/2 V_k Methan		21,15 ccm.
Nach Absorption mit Kalilauge	32,34 ccm.	
V_c = CO_2 = Methan		21,14 ccm.
	Mittel	21,14 ccm.
	Methan	99,86 %.

Analyse III.

Zur Analyse angewandt	25,44 ccm.	
Sauerstoff zugegeben	90,16 ccm.	
Gesamtvolum	115,60 ccm.	
Nach der Verbrennung	64,80 ccm.	
Kontraktion = V_k	50,80 ccm.	
1/2 V_k = Methan		25,40 ccm.
Nach Absorption mit Kalilauge	39,42 ccm.	
V_c = CO_2 = Methan		25,38 ccm.
	Mittel	25,39 ccm.
	Methan	99,79 %.

Aus den drei Analysen würde sich demnach als Mittelwert ein Gehalt von 99,82 % ergeben. Die geringe 0,18 % betragende Verunreinigung dürfte jedenfalls Stickstoff gewesen sein.

3. **Wasserstoff:** Der zu den folgenden Analysen verwendete Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von doppelt normaler Kalilauge unter Anwendung von Nickelelektroden dargestellt. Da der so erhaltene Wasserstoff niemals rein, sondern stets durch Sauerstoff verunreinigt ist, wurde derselbe zuerst in die Verbrennungspipette meines Apparates geleitet und hierauf die geringe Menge Sauerstoff durch Verbrennung entfernt.

4. **Sauerstoff:** Der zur Verbrennung verwendete Sauerstoff wurde genau so wie der Wasserstoff auf elektrolytischem Wege dargestellt und analog dem Wasserstoff gereinigt.

Zur Prüfung des Sauerstoffs auf Reinheit behandelte ich eine abgemessene Probe desselben mit alkalischer Pyrogallollösung, wobei das zur Probe verwendete Gas vollständig absorbiert wurde.

Zur Ausführung der Analyse nach den oben erwähnten zwei Methoden verwendete ich ein Gemisch von:

Wasserstoff	61,37 ccm.
Kohlenmonoxyd	70,41 ccm.
Methan	14,78 ccm.
Gesamtvolum	146,56 ccm.

Das ist in Prozenten:

Wasserstoff	41,87 %
Kohlenmonoxyd	48,05 %
Methan	10,08 %
	100,00 %

Ausführung der Analyse nach der ersten Methode: Ein Teil des obigen Gasgemisches wurde abgemessen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung das Kohlenmonoxyd absorbiert und der resultierende Gasrest mit überschüssigem Sauerstoff

verbrannt. Nach Bestimmung der Konzentration wurde das bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd mittelst Kalilauge absorbiert.

Die hiebei erhaltenen Resultate sind folgende:

	I.	II.	III.
Angewandte Probe	25,30 ccm.	31,66 ccm.	24,17 ccm.
Nach Absorption mit CuCl	13.17	16,45	12,61
Kohlenmonoxyd	12,13	16,45	12,61
O_2 zugezogen	79,46	94,87	84,77
Gesamtes Volum	92,59	111,32	96,33
Nach der Verbrennung	71,53	84,98	76,28
Kontraktion	21,00	26,34	20,05
Nach Absorpt. mit Kalilauge	68,95	81,77	73,83
Entspricht Methan	2,58	3,21	2,45
Wasserstoff	10,56	13,28	10,10

Das ist in Prozenten:

Wasserstoff	41,75 %	41,95 %	41,79 %
Methan	10,20 %	10,14 %	10,14 %
Kohlenmonoxyd	47,95 %	48,05 %	47,84 %
Total	99,90 %	100,14 %	99,77 %

Ausführung der Analyse des gleichen Gasgemisches nach der zweiten Methode: Eine abgemessene Gasprobe wurde mit überschüssigem Sauerstoff in der Verbrennungspipette verbrannt; nach Ermittelung der Konzentration wurde das gebildete Kohlendioxyd durch Absorption in Kalilauge bestimmt und hierauf der Überschuß an Sauerstoff mittelst alkalischer Pyrogallollösung bestimmt.

Aus den sich ergebenden Analysenzahlen läßt sich die prozentuale Zusammenstellung des Gases nach der Bunsen'schen Formel berechnen:

$x = 4/3\ V_k + 1/3\ V_c - V_o =$ Kohlenmonoxyd
$y = V_o - 1/3\ (V_k + V_c) =$ Methan
$z = V_c - V_o =$ Wasserstoff.

In diesen Formeln bedeutet V_c Konzentration, V_k gebildetes Kohlendioxyd und V_o verbrauchter Sauerstoff.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind folgende:

	I.	II.
Angewandte Gasprobe	27,49 ccm.	28,14 ccm.
Sauerstoff zugesetzt	74,40	75,80
Gesamtes Volum	101,89	103,94
Nach der Verbrennung	72,59	73,89
Kontraktion (V_c)	29,30	30,05
Nach Absorption mit KOH	56,68	57,60
Gebildetes Kohlendioxyd (V_k)	15,91	16,29
Verbrauchter Sauerstoff (V_o)	17,72	18,20
entspricht also:		
Wasserstoff	42,12 %	42,11 %
Kohlenmonoxyd	48,12 %	48,11 %
Methan	9,64 %	9,81 %
Total	99,88 %	100,03 %

Nach meinen Erfahrungen, anhand der vorgenommenen Versuche, würde ich der ersten Methode entschieden den Vorzug geben, das heißt dem Verfahren, nach welchem Kohlenmonoxyd in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert und der übriggebliebene Gasrest hierauf mit Sauerstoff verbrannt wird.

Der Nachteil der zweiten Methode besteht in der Kompliziertheit der Ausrechnung und ferner fehlt ihr der Vorzug der ersten Methode, nämlich den Stickstoff sowohl direkt als auch aus der Differenz bestimmen zu können. Die Resultate der beiden Methoden stehen jedoch an Genauigkeit einander nicht nach.

Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff neben Kohlendioxyd.

Nachdem es mir nun nach wiederholten, ausführlichen Versuchen gelungen war, einen Apparat zu konstruieren, der von den bisher in der Gasanalyse verwendeten gänzlich verschieden ist, und ich denselben anhand von wiederholten Versuchen und Vergleichen mit schon bekannten Methoden auf seine Genauigkeit geprüft hatte, wandte ich mich jetzt unter Verwendung dieses neuen Apparates meiner eigentlichen Aufgabe, **„der Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff neben Kohlendioxyd“** zu.

Gleichsam als Vorbereitung für diese spezielle Arbeit mußte ich zuerst die einzelnen Gase allein darstellen und auf ihre Reinheit prüfen und erst dann zur Untersuchung der einzelnen Gemische schreiten.

Darstellung des Stickoxyduls.

Stickoxydul wurde dargestellt nach der Methode von Viktor Meyer[1]) indem man Natriumnitrit auf konzentriertes Hydroxylaminlösung einwirken ließ. In eine gesättigte Lösung von

1) A., **175**, 141.

Hydroxylaminchlorhydrat, welches sich über festem Hydroxylaminchlorhydrat in einem Gasentwicklungskolben befindet, läßt man aus einem kleinen Scheidetrichter langsam eine höchstkonzentrierte Lösung von Natriumnitrit tropfenweise zufliessen, wobei man zur Vermeidung einer allzugroßen Temperaturerhöhung das Reaktionsgemisch sorgfältig kühlt. Die Reaktion tritt sofort ein; das entwickelte Gas leitet man zuerst durch eine mit Wasser, und hierauf durch eine mit Ferrosulfat beschickte Waschflasche

Umgekehrt zu arbeiten ist nicht ratsam, da das Nitrit sich ungleich leichter löst und die Reaktion explosionsartig vor sich geht. Auch eines der Reagenzien in festem Zustande anzuwenden scheitert an der Heftigkeit der Einwirkung. Auf diese Weise dargestellt ist Stickoxydul vollständig rein, wie folgende nach Winkler[1]) ausgeführte Analysen beweisen:

	I.	II.	III.
Angewandte Probe	16,42 ccm.	17,80 ccm.	15,97 ccm.
H_2 zugezogen	19,40	22,91	27,45
Gesamtes Volumen	35,82	40,71	43,42
Nach der Verbrennung	19,38	22,91	27,42
Kontraktion = N_2O	16,44	17,80	16,00
% N_2O	100,12 %	100,00 %	100,19 %

Winkler verfuhr nach den gleichen Prinzipien wie Bunsen, verwendete hingegen statt der von Bunsen eingeführten Explosionspipette eine Drehschmidt'sche Kapillare. Letztere Methode fand dann später durch ausführliche Arbeiten Knorres ihre Bestätigung. Die gesuchte Menge Stickoxydul ergibt sich bei diesen Methoden direkt aus der gefundenen Kontraktion,

1) Winkler: Technische Gasanalyse, 2. Aufl., S. 168.

jedoch ist die nachfolgende Kontrolle durch Verbrennung des vorher unverbrannt gebliebenen Wasserstoff umständlich. Auf alle Fälle liefert diese Arbeitsweise durchaus genaue Resultate, wie aus den oben angeführten Versuchen zu ersehen ist.

Pollack[1]) verwendete an Stelle des von Bunsen und Hempel angegebenen Wasserstoffs Kohlenmonoxyd zur Verbrennung, wobei quantitativ Kohlendioxyd und Stickstoff entstehen, wie folgende Verbrennungsgleichung zeigt:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{N_2O} + \underset{2\ \text{Vol.}}{CO} = \underset{2\ \text{Vol}}{CO_2} + \underset{2\ \text{Vol.}}{N_2}$$

$$\underline{\qquad 4\ \text{Vol.} \qquad} \qquad \underline{\qquad 4\ \text{Vol.} \qquad}$$

und zwar läßt sich die Methode sowohl in der Bunsen'schen Explosionspipette als auch in der Drehschmidt'schen Kapillare durchführen. Auch von der Genauigkeit dieser Arbeitsweisen konnte ich mich anhand der gefundenen Analysenresultate überzeugen:

	I.	II.	III.
Angewandte Probe	16,95 ccm.	17,78 ccm.	24,30 ccm.
H_2 zugezogen	25,50	28,76	34,62
Gesamtes Volum	42,45	46,54	58,92
Nach der Verbrennung und Absorption mit Kalilauge	25,52	28,80	34,65
Kontraktion = Stickoxydul	16,93	17,74	24,27
% Stickoxydul	99,87 %	99,78 %	99,88 %

Es ist mir nun gelungen noch eine vierte, einfachere Methode auszuarbeiten, nämlich durch Verbrennung des Stickoxyduls mittelst Wasserstoff in einer von mir konstruierten Pipette, (siehe Seite 26) die eine Modifikation der Winkler-Dennis'schen Pipette darstellt.

1) Pollack: Inaug. Dissertation, Zürich, 1902.

Man bringt in die Pipette eine abgemessene Menge Wasserstoff und erwärmt hierauf den Platindraht zum Glühen. Das Stickoxydul wird hierauf langsam eingeleitet, wobei folgende Reaktion eintritt:

$$\begin{array}{ccccccc} N_2O & + & H_2 & = & H_2O & + & N_2 \\ 2\ \text{Vol.} & & 2\ \text{Vol.} & & 0\ \text{Vol.} & & 2\ \text{Vol.} \\ \hline 4\ \text{Vol.} & & & & 4\ \text{Vol.} & & \end{array}$$

woraus sich dann die dabei entstandene Kontraktion gleich dem Volumen des Stickoxyduls ergibt.

Bestimmung des Stickoxyduls.

Die genaue Bestimmung des Stickoxyduls läßt sich nur durch Verbrennungsanalyse ausführen, wobei man nach drei Methoden verfahren kann:

1. Nach Bunsen durch Verbrennung mit Wasserstoff mittels Explosion.

2. Nach Winkler[1]) durch Verbrennung mittelst der Drehschmidt'schen Kapillare, und

3. Nach Pollack[2]) durch Verbrennung mit Kohlenmonoxyd entweder durch Explosion oder mittelst der Drehschmidt'schen Kapillare und Messen des gebildeten Kohlendioxydes.

Die Methode von Bunsen, welche später von Hempel genauer untersucht wurde, berührt auf folgender Reaktionsgleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} N_2O & + & H_2 & = & N_2 & + & H_4O \\ 2\ \text{Vol.} & & 2\ \text{Vol.} & & 2\ \text{Vol.} & & 0\ \text{Vol.} \\ \hline 4\ \text{Vol.} & & & & 2\ \text{Vol.} & & \end{array}$$

Hempel verwendet zu diesem Zwecke ein Gemisch von zwei bis drei Teilen Wasserstoff auf einen Teil Stickoxydul und stellt

1) B. B, XXXII, 2136.
2) Pollack: Inaug. Dissert., Zürich, 1902.

als obere Grenze der Explosion hundert Volumen Stickoxydul auf vierhundertsechzig Volumen Wasserstoff fest.

Als Belege für die Richtigkeit der Methode mögen folgende Analysen dienen:

Angewandte Probe ccm.	H_2 in der Pipette ccm.	Gesamtes Volum ccm.	Volum nach Verbrennung ccm.	Kontraktion = N_2O ccm.	Fehler ccm.
15,82	75,04	90,86	75,05	15,81	— 0,01
24,02	50,00	74,02	50,00	24,02	0,00
11,55	75,75	87,30	75,77	11,55	— 0,02
10,75	91,85	102,60	91,84	10,76	— 0,01
12,17	66,24	78,40	66,23	12,17	0,00

Bestimmung des Stickoxydes.

Die genaue Bestimmung des Stickoxydes allein bietet keine Schwierigkeiten. Wir haben dafür eine ganze Reihe von Methoden. Clemens Winkler,[1]) zum Beispiel, schildert allein drei Arten:

1. Die Absorption mit Eisenoxydullösung.
2. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung mit Rücktitration.
3. Mischung mit Luft und Bestimmung des gebildeten Stickoxydes.

Später fand Winkler auch rein gasometrische Methoden für die Stickoxyd-Bestimmung, indem er das Gas mit Wasserstoff in feinem Strahl über erhitzten Platinschwamm leitete und dadurch Ammoniak und Wasser erhielt.[1]) Ferner leitete er Stickoxyd mit Wasserstoff gemischt durch eine erhitzte, mit

1) Industriegase: II, 310, I. 92, III. 313.

Palladiumasbest gefüllte Kapillare, wodurch Stickoxyd zu Stickstoff reduziert wird, dabei treten jedoch immer kleine Mengen von Ammoniak auf.[1])

Das Stickoxyd läßt sich auch nach E. Divers[2]) durch Absorption in einer alkalischen Natriumsulfitlösung bestimmen. Auch Pollack[3]) hat eine Methode gefunden, nach welcher er das Stickoxyd mit reinem Kohlenmonoxyd mischte und in der Drehschmidt'schen Kapillare verbrannte, wobei die Verbrennung nach folgender Reaktionsgleichung vor sich ging:

$$\begin{array}{ccccccc} 2\ NO & + & 2\ CO & = & N_2 & + & 2\ CO_2 \\ 2\ Vol. & & 2\ Vol. & & 1\ Vol. & & 2\ Vol. \\ \hline 4\ Vol. & & & & 3\ Vol. & & \end{array}$$

2/3 der gesamten Kontraktion (Verbrennungskontraktion + absorbiertes Kohlendioxyd) sind gleich dem Volumen des Stickoxyds.

In neuerer Zeit befaßten sich Knorre und Arndt[4]) wieder mit der Analyse des Stickoxydes, indem sie dasselbe mit Wasserstoff mischten und in der Drehschmidt'schen Kapillare verbrannten. Bei Anwendung dieser Methode muß man das Gas langsam durch die Kapillare leiten, wobei darauf zu achten ist, daß sich dieselbe immer in Weißglühhitze befindet, um eine quantitative Reaktion ohne Auftreten von Ammoniak zu erhalten.

Unter diesen Bedingungen erfolgt die Verbrennung quantitativ nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} 2\ NO & + & 2\ H_2 & = & 2\ H_2O & + & N_2 \\ 4\ Vol. & & 4\ Vol. & & 0\ Vol. & & 2\ Vol. \\ \hline 8\ Vol. & & & & 2\ Vol. & & \end{array}$$

Ein Volumen Stickoxyd bedingt also bei der Verbrennung eine Kontraktion von 3/2.

1) Jndustriegase: II, 310. I. 92, III. 313.
2) Journ. Science Coll. Imp. Univ. Tokio, Vol. XI Pt. I S. 11
3) Pollack: Inaug. Dissert., Zürich, 1902.
4) B. B., XXXII, 2136.

Darstellung des Stickoxydes.

Die Darstellung des Stickoxydes kann geschehen:

1. Nach A. Deventer[1]): Dieser stellt Stickoxyd dar, indem er eine Lösung von Ferrocyankalium und Kalium- oder Natriumnitrit mit Essigsäure ansäuert und schüttelt.

2. Nach Emich[2]): Dieser erhält sehr reines Stickoxyd dadurch, daß er ein Nitrat mit konzentrierter Schwefelsäure im Nitrometer mit Quecksilber schüttelt.

3. Nach Winkler[3]), indem man eine 60 %ige Schwefelsäurelösung auf eine verdünnte Lösung von Natriumnitrit und Kaliumjodid tropfenweise einwirken läßt:

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = NO + J_2 + 2\,H_2O.$$

Die Methode die ich angewandt habe ist eine Kombination des Emich'schen und Winkler'schen Verfahren[4]), insofern als ich eine 50 %ige Schwefelsäurelösung auf eine verdünnte Kaliumjodid- und Natriumnitrilösung über Quecksilber einwirken ließ. Da das ausgeschiedene Jod augenblicklich mit Quecksilber reagieren würde, habe ich das Gas sofort nach der Entwiklung mit Kalilauge (1 : 2) gewaschen und in eine reine Pipette übergeführt.

Um die Reinheit meines Stickoxydes zu bestimmen, habe ich die Methode von C. Winkler angewandt, nach welcher man Stickoxyd mit einer Ferrosalzlösung absorbiert und ferner die Methode von Knorre mit Hilfe einer Drehschmidt'schen Kapillare. Da der Gasrest nach Absorption mit Ferrosulfatlösung kaum meßbar war, habe ich ihn mit einer bekannten Menge von Stickstoff oder Wasserstoff gemischt; ich bemerkte aber, daß das Stickoxyd auf diese Weise nie vollständig absorbiert wurde, und versuchte den Grund dieser Erscheinung zu erklären.

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch., **26,** 589, (1893).
2) Emich: Monatsh. f. Chemie, **13,** 73, (1892).
3) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch., **34,** 1401, (1901).
4) L. Moser: Zeitschr. f. Anal. Chemie, S. 401, 7. Heft, (1911).

Eine mit Stickoxyd gesättigte Lösung von Ferrosulfat wurde mit einer abgemessenen Menge Stickstoff oder Wasserstoff zehn Minuten lang geschüttelt, wobei ich folgende Werte fand:

Angewandter Stickstoff	100,81 ccm.
Zehn Minuten lang mit der gesättigten Lösung von Ferrosulfat und NO geschüttelt ergaben	Vol. 131,72 ccm.
Zunahme an Volumen	30,91 ccm.
Angewandter Wasserstoff	53,16 ccm.
Zehn Minuten lang mit der gesättigten Lösung von Ferrosulfat und NO geschüttelt ergaben	Vol. 68,13 ccm.
Zunahme an Volumen	14,97 ccm.

Diese Gasreste wurden dann zunächst mit zwei frisch bereiteten Ferrosulfatlösungen von je 25 ccm. geschüttelt, woraus sich folgende Werte ergaben:

Angewandtes NO + N_2	131,72 ccm
5 Minuten lang mit Lösung I geschüttelt ergab	Vol. 102,22 ccm.
Abnahme an Volumen	29,50 ccm.
5 Minuten lang mit Lösung II geschüttelt ergab	Vol. 100,84 ccm.
Abnahme an Volumen	1,38 ccm.

Gefundene Menge N_2 = 100.84 ccm., NO = 30,88 ccm.

Angewandtes H_2 + NO	68,13 ccm.
5 Minuten lang mit Lösung I geschüttelt ergab	Vol. 54,18 ccm.
Abnahme an Volumen	13,95 ccm.
5 Minuten lang mit Lösung II geschüttelt ergab	Vol. 53,18 ccm.
Abnahme an Volumen	1,00 ccm.

Gefundene Menge H_2 = 53,18 ccm., NO = 14,95 ccm.

Die Versuche zeigen deutlich, daß man vor allem zwei frische Lösungen anwenden muß, um Stickoxyd in Gegenwart von anderen Gasen vollständig zu absorbieren. Wahrscheinlich ist es, daß das Stickoxyd in Ferrosulfatlösung gelöst, eine gewisse Dampftension hat, wie ja ein bekanntes ähnliches Verhalten auch bei der Absorption von Kohlenmonoxyd in Kupferchlorürlösung auftritt.

Bei der Untersuchung des Stickoxydes, dargestellt nach der Methode von A. Deventer, fand ich ungefähr 98 % reines Stickoxyd[1]). Ganz reines Stickoxyd liefern nur die Methoden von Emich oder Winkler.

Zunächst wandte ich dann die Methode von Knorre und Arndt an. Um jedoch eine Kritik[2]) über das allgemeine Vorurteil, das gegen die Drehschmidt'sche Kapillare herrscht, zu umgehen, habe ich statt dieser eine 20 cm. lange Quarzkapillare mit einer Bohrung von 1,5 mm., in welcher sich dünne Platindrähte befanden, angewandt. Durch die Kapillare wird dann das mit Wasserstoff gemischte Stickoxyd hindurch geleitet, und zwar mit der konstanten Geschwindigkeit von ca. $2^1/_2$ Kubikcentimeter pro Minute und unter Beibehaltung fast konstanter Temperatur. Diese Maßregel wurde angewandt, um eine möglichst geringe Menge Ammoniak, das sich immer bildet, zu erhalten. Die Bildung des Ammoniaks ist nämlich abhängig, erstens von der Temperatur der Kapillare, zweitens von der Geschwindigkeit des Durchleitens und drittens von der Menge des vorhandenen Wasserstoffs. Um deshalb die für die Vermeidung der Ammoniakbildung günstigste Menge Wasserstoff zu ermitteln, habe ich für die verschiedenen Untersuchungen abwechselnd größere oder kleinere Mengen Wasserstoff angewandt.

Das Erhitzen der Kapillare geschah durch zwei Méker Brenner. Die nachfolgende Reihe zeigt die zahlenmäßige Anordnung meiner Versuche. Zu bemerken ist jedoch, daß die

1) L. Moser: Zeitschr. f. Anal. Chemie, S. 401, 7. Heft, (1911).
2) " " " " " S. 430, " " "

Zahlen für die Menge Wasserstoff und für die Konzentration prozentual gegenüber den Mengen von Stickoxyd ausgedrückt sind, wobei die Zahlen für Stickoxyd als hundertprozentig aufgefaßt sind.

No.	Angewandte Probe NO ccm.	Wasserstoff zugegeben ccm.	Kontraktion ccm.	Wasserstoff angewandt in %	Kontraktion in %	Differenz
1	12,2	41,5	22,1	340,17	181,75	+ 31,75
2	20,3	25,2	30,4	124,14	149,75	— 0,25
3	15,5	19,0	23,0	122,58	148,39	— 1,61
4	14,8	30,8	24,0	208,08	163,14	+ 12,14
5	14,8	21,9	24,6	147,96	160,19	+ 16,19
6	17,4	33,6	28,0	193,20	161,00	+ 11,00
7	14,2	26,2	23,2	184,50	163,37	+ 13,37
8	16,2	33,0	25,6	202,46	157,06	+ 7,06
9	22,6	40,2	34,5	177,85	152,66	+ 2,66
10	16,7	22,3	24,4	136,81	149,70	— 0,30
11	14,3	20,9	21,5	146,30	150,50	+ 0,50
12	15.0	15,4	22,1	102,65	147,37	— 2,66
13	15,2	15,6	22,7	102,64	149,37	— 0,63
14	15,4	17,7	23,1	114,24	150,00	0,00
15	14,4	17,5	21,5	121,82	149,30	— 0,70
16	20,4	26,2	30,5	128,43	149'51	— 0,49
17	18,7	24,3	28,1	129,93	150,25	+ 0,25
18	21,2	27,6	31,7	130,49	149,56	— 0,44

Aus den Resultaten vorstehender Untersuchungen speziell derjenigen von No. 2, 10, 11, 14, 16, 17 und 18 die ziemlich richtig sind, muß man schließen, daß man bei dieser Methode nicht mehr als 30 % Überschuß an Wasserstoff anwenden darf.

Endlich kann die Bestimmung von Stickoxyd auch nach dem Verfahren von Winkler durchgeführt werden, indem man das Stickoxyd mit Wasserstoff gemischt über erhitzten Platinschwamm leitet.

Neue Methode zur Bestimmung des Stickoxydes.

Wie oben erwähnt, wird Stickoxyd beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre, je nach den Bedingungen (Temperatur und Wasserstoffkonzentration) bald glatt zu Stickstoff, bald zum Teil zu Stickstoff, zum Teil zu Ammoniak reduziert. Nach den bisherigen Methoden trachtete man stets darnach eine glatte Reduktion des Stickoxydes zu Stickstoff zu erlangen, also **die Bildung von Ammoniak zu verhindern.** Ich habe gerade das Umgekehrte versucht, **nämlich das Stickoxyd quantitativ zu Ammoniak zu reduzieren.** Gelänge dies, so würde, wenn man das nach der Gleichung:

$$\begin{array}{rcl} 2\ NO + 5\ H_2 & = & 2\ NH_3 + 2\ H_2O \\ 2\ Vol. \quad 5\ Vol. & & 0\ Vol. \quad 0\ Vol. \\ \hline 7\ Vol. & & 0\ Vol. \end{array}$$

sich bildende Ammoniak absorbieren würde, für jedes Volum Stickoxyd das 3 1/2-fache Volum Gas verschwinden, während bei der Reduktion des Stickoxydes zu Stickstoff:

$$\begin{array}{rcl} 2\ NO + 2\ H_2 & = & 2\ H_2O + N_2 \\ 2\ Vol. \quad 2\ Vol. & & 0\ Vol. \quad 1\ Vol. \\ \hline 4\ Vol. & & 1\ Vol. \end{array}$$

nur eine Kontraktion von 1 1/2 Volum stattfindet. Die Bestimmung des Stickoxydes durch Reduktion zu Ammoniak müßte daher viel genauer ausfallen.

Ich stellte nun eine lange Reihe Versuche unter den verschiedensten Bedingungen an, ohne daß es mir jedoch gelang das Stickoxyd völlig zu Ammoniak zu reduzieren; stets waren noch Spuren von Stickstoff vorhanden. Die besten Resultate erhielt ich dadurch, daß ich das Stickoxyd sehr langsam über den schwach erhitzten Platindraht, der sich in einer Wasserstoffatmosphäre befand, leitete. Endlich kam ich auf die Idee den Platindraht mit Platinschwarz zu überziehen, indem der Draht als Kathode bei der Elektrolyse einer 1 %igen, mit Schwefelsäure angesäuerten Platinchlorwasserstofflösung diente. Der Erfolg war nun ein ganz überraschender; das Stickoxyd wurde mit Leichtigkeit quantitativ zu Ammoniak reduziert.

Ausführung: Wasserstoff wurde zuerst abgemessen und in die Verbrennungspipette eingeleitet; nachdem man das Volum der angewandten Stickoxydprobe abgelesen hatte, wurde ein Teil des in der Verbrennungspipette befindlichen Wasserstoffs zurückgeleitet und gut mit dem Stickoxyd gemischt. Der Platindraht wurde dann genau über die Spitze der Kapillare des U-Rohres (siehe Seite 26) gestellt und durch den elektrischen Strom sehr schwach erhitzt, das heißt so, daß der Draht nie glühend gesehen wurde. Hierauf wurde das Gemisch von Stickoxyd und Wasserstoff sehr langsam, mit einer Geschwindigkeit von 2 ccm. pro Minute eingeleitet, die Hitze des Drahtes etwas erhöht und dann das Ganze fünf Minuten stehen gelassen. Darnach schaltete man den Strom aus, bis der Gasrest sich abkühlte, leitete ihn in die Bürette zurück und las ab. Die Kontraktion betrug das 3,5-fache des angewendeten Stickoxydes. Um das Ammoniak, das sich bei dem Prozesse bildete, zu absorbieren, wurden 5 ccm. einer 2 N-Salzsäurelösung in die Pipette eingeführt.

Als Belege für die Genauigkeit der Methode mögen die folgenden Analysen dienen.

	I.	II.	III.	IV.	V
NO angewandt in ccm.	11,04	14,38	12,39	12,40	9,58
Wasserstoff zugegeben	113,93	114,02	115,09	116,67	115,72
Gesamtes Volumen	124,97	128,40	127,48	129,07	125,30
Gasrest nach der Verbrennung	86,35	78,05	84,05	85,60	91,70
Kontraktion	38,62	50,35	43,43	43,47	33,60
N gefunden = 2/7 Kontraktion	11,05	14,38	12,40	12,42	9,60
Differenz	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02
Fehler in %	+ 0,09	0,00	+ 0,08	+ 0,17	+ 0,21

Bestimmung von Stickoxydul und Stickoxyd neben einander.

Nachdem ich mich über das Verhalten des Stickoxyduls und des Stickoxyds beim Erhitzen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin orientiert hatte, schritt ich zur Analyse von Gemischen beider Gase.

Bisher wurden solche Gasgemische entweder nach dem Verfahren von Knorre[1]) oder nach dem von Pollack[2]) analysiert. Nach Knorre wird das Gas mit überschüßigem Wasserstoff gemischt und durch eine hellrotglühende Drehschmid'sche Platinkapillare geleitet. Aus der entstehenden Kontraktion läßt sich dann, wenn das Gas außer Stickoxydul und Stickoxyd kein anderes Gas enthält, die Menge beider Gase berechnen.

Pollack dagegen mischt das Gas mit Kohlenmonoxyd und leitet das Gemisch durch eine auf Hellrot erhitzte Platinkapillare und bestimmt die dabei entstehende Kontraktion und das gebildete Kohlendioxyd, woraus die Menge des Stickoxyduls und Stickoxyds sich berechnen läßt.

Da sich nun Stickoxydul und Stickoxyd beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart von Platinschwarz und Salzsäure als Sperrflüßigkeit so ganz verschieden verhalten — Stickoxydul wird ja glatt zu Stickstoff, Stickoxyd quantitativ zu Ammoniak reduziert — so lag der Gedanke nahe, auf dieses verschiedene Verhalten hin, eine neue Bestimmungsmethode dieser beiden Gase zu versuchen.

1) B. B., XXXII, 2136.
2) Pollack: Inaug. Dissert., Zürich 1902.

Bezeichnet man das Volum des Stickoxyduls mit x, das des Stickoxyds mit y, und die bei der Verbrennung nach Absorption des Ammoniaks beobachtete Kontraktion mit V_c, so hätte man die Gleichung:

$$\begin{array}{ccc} N_2O & + & NO \\ x & & y \qquad V \\ x & + & 7/2\,y = V_c \end{array}$$

woraus sich x und y berechnen ließen:

$$x = \frac{7\,V - 2\,V_c}{5}$$

$$y = \frac{2\,(V_c - V)}{5}$$

Der Versuch lehrte, daß dies in der Tat zutrifft.

Man verfährt dabei wie folgt:

Man mißt ungefähr das fünf- bis sechsfache an Wasserstoff bezogen auf die zu untersuchende Gasprobe ab und leitet denselben in die Verbrennungspipette ein. Hierauf fügt man 5 ccm. einer 2 N. Salzsäurelösung hinzu, um das bei der Verbrennung entstehende Ammoniak zu absorbieren. Anderseits bestimmt man in der Bürette das Volum des zu untersuchenden Gases, leitet ungefähr das doppelte Volum Wasserstoff der Pipette in die Bürette zurück und mischt die beiden Gase tüchtig durcheinander, um die Gasprobe ordentlich zu verdünnen. Dieses verdünnte Gas läßt man dann langsam verbrennen, indem man den direkt über die Spitze der Kapillare gestellten Platindraht nur sehr schwach elektrisch erwärmt und die Einströmungsgeschwindigkeit auf ungefähr 2 ccm. pro Minute reguliert. Nach Einleitung der gesammten Probe in die Pipette wird der Draht stärker, schließlich bis zur Hellrotglut erwärmt und das Ganze ungefähr 5 Minuten ruhig stehen gelassen.

Darauf läßt man abkühlen und leitet den Gasrest zur Volumbestimmung in die Bürette zurück. Die Berechnung des Stickoxyduls und Stickoxyds geschieht dann nach den oben erwähnten Gleichungen.

Die einzelnen Gase, welche man zu den verschiedenen Analysen verwendete, wurden in der Bürette abgemessen, in eine Pipette geleitet und automatisch während 5 Minuten gemischt. Vor der Entnahme jeder Gasprobe wurde ebenfalls wieder jedesmal 3 Minuten lang geschüttelt.

Den Beweis für die Genauigkeit der Methode liefern die folgenden Belegzahlen.

Es wurde ein Gemisch von 72,63 ccm. Stickoxydul und 52,42 ccm. Stickoxyd hergestellt; entsprechend 58,09 % Stickoxydul und 41,91 % Stickoxyd.

	I.	II.	III.	IV.
Angewandte Gasprobe V	16,50 ccm.	15,60 ccm.	16,11 ccm.	16,59 ccm.
Wasserstoff zugegeben	93,35	112,16	102,20	104,75
Gesamtes Volumen	109,85	127,82	118,31	121,34
Nach d. Verbrennung	75,15	95,72	85,34	87,42
Kontraktion (V_c)	33,70	32,10	32,97	33,92
NO gefunden.	6,88	6,58	6,74	6,93
% NO gefunden.	41,70	42,01	41,87	41,78
N_2O gefunden	9,62	9,08	9,37	9,66
% N_2O gefunden	58,30	57,99	58,13	58,22

Bestimmung eines Gemisches von Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlendioxyd.

Wie Treadwell[1]) schon bemerkt hat, bietet die genaue Bestimmung von Stickoxydul neben Kohlendioxyd große Schwierigkeiten, da eine Bestimmung des Stickoxyduls durch Verbrennung mit Wasserstoff in der Drehschmidt'schen Kapillare in Gegenwart von Kohlendioxyd nicht möglich ist, weil sich dabei das Kohlendioxyd teilweise an der Verbrennung beteiligen würde und zwar nach folgender Gleichung:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

Die Untersuchung dieser Reaktion führte ich mit Hilfe eines Quarzrohres, einer Drehschmidt'schen Bürette und Pipette aus.

Ich nahm eine bestimmte Menge reinen Kohlendioxydes, mischte es mit einem großen Überschuß von Wasserstoff und leitete das Gemisch durch die hellrotglühende Kapillare. Dabei fand ich, daß viel Kohlendioxyd zu Kohlenmonoxyd reduziert wurde. Dieser Fall trat jedoch nicht ein, wenn die Kapillare nur schwach erhitzt war.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahmen ergibt sich aus folgender Analyse:

Ein Gemisch von 87,45 ccm. Wasserstoff und 12,50 ccm. Kohlendioxyd wurde dargestellt und zehn mal durch die hellrotglühende Quarzkapillare geleitet.

1) Treadwell: Lehrbuch der Analyt. Chemie, Band II, 5. Aufl., S. 662.

Angewandte Probe	99,00	ccm.
Nach der 1. Erhitzung	98,65	
„ „ 2. „	98,40	
„ „ 3. „	98,25	
„ „ 4. „	98,10	
„ „ 5. „	98,00	
„ „ 6. „	97,85	
„ „ 7. „	97,70	
„ „ 8. „	97,55	
„ „ 9. „	97,35	
„ „ 10. „	97,25	
Nach Absorption mit Kalilauge	86,60	
CO_2 gefunden	10,65	
Nach Absorption mit Cu_2Cl_2-lösung	85,00	
Gebildete CO	1,60	

Da man das gebildete Kohlenmonoxyd durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbieren kann, habe ich folgende Methode ausgearbeitet. Ich nahm ein Gemisch von Stickoxydul und Kohlendioxyd, mischte dasselbe mit einem 30 %igen Überschuß von Wasserstoff und leitete das neugebildete Gemenge langsam durch die hellrotglühende Quarzkapillare und zwar so lange, bis keine merkliche Abnahme des Volums mehr statt fand. In allen Fällen war das Stickoxyd vollständig zu Stickstoff, das Kohlendioxyd aber teilweise zu Kohlenmonoxyd reduziert. Zur Bestimmung der Kontraktion (V_c) wurde der Gasrest abgelesen und vom gesammten Volum abgezogen. Eine weitere Behandlung des Gasrestes mit Kalilauge (1 : 2) ergab die Menge des unveränderten Kohlendioxydes. Diese Kontraktion nennt man V_t. Das Volum des gebildeten Kohlenmonoxydes wurde durch zweimalige Behandlung des Gasrestes mit ammoniakalischen Kupferchlorürlösungen ermittelt.

Setzt man nun das Volum des NO = x und das des CO_2 = y, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} NO \;+\; CO_2 & \\ x \;+\; y &= V \\ 3/2\ x \;+\; & = V_c - V_{co} \\ y &= V_t + V_{co} \end{aligned}$$

woraus sich x und y wie folgt berechnen lassen:

$$x = \frac{2\,(V_c - V_{co})}{3}$$

$$y = + V_{co}$$

Für die Richtigkeit der Methode zeugen folgende Belege: Ein Gemisch von 103,7 ccm. Stickoxyd und 43,6 ccm. Kohlendioxyd wurde dargestellt, entsprechend 70,40 % Stickoxyd und 29,6 % Kohlendioxyd.

Angewandte Probe	NO gefunden	CO_2 gefunden	% NO	Differenz	% CO_2	Differenz
15,6	11,00	4,60	70,51	+ 0,11	29,42	— 0,18
15,1	10,55	4,50	69,73	— 0,67	29,80	+ 0,20
17,4	12.26	5,00	70,46	+ 0,06	28,73	— 0,87
16,8	12,00	4,90	71,42	+ 0,02	29,16	— 0,44
18,8	13,06	5.40	69,47	— 0,93	29,72	+ 0,12
31,4	22,00	9,30	70,03	— 0,37	29,61	+ 0,01

Eine weitere Verwendung findet vorstehende Methode auch für die Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlensäure neben einander. Ich meinerseits habe jedoch Analysen auf diesen Wegen nicht ausgeführt, da es mir gelang ein besseres Verfahren, welches ich nachher noch näher behandeln werde, auszuarbeiten.

Wie Treadwell[1]) vorgeschlagen hat, besteht die einzige richtige Methode darinn, daß man die Kohlensäure durch die kleinst möglichste Menge ganz konzentrierter Kalilauge absorbiert, wodurch der Fehler, verursacht durch die Absorption des Stickoxyduls, durch Kalilauge auf ein Minimum beschränkt wird. Der übrige Rest ist nach Knorre oder Pollack zu bestimmen. Diese Methode habe ich selbst untersucht, das heißt ich habe die Menge Kohlendioxyd in einem Gemisch von Stickoxydul und Kohlensäure durch ganz konzentrierte Kalilauge bestimmt und hierbei folgende Resultate gefunden:

CO_2 angewandt ccm.	N_2O angewandt ccm.	Gesamtes Volum ccm.	Volum nach Absorption ccm.	CO_2 gefunden ccm.	Differenz ccm.
23,29	11,26	34,55	11,72	23,83	+ 0,54
17,16	11,72	28,88	11,64	17,24	+ 0,08
24,17	11,64	35,81	11,54	24,27	+ 0,10

Da die vorstehenden Resultate für Kohlendioxyd immer zu hoch waren, führte ich einige Versuche mittelst festen Kaliumhydrats aus, wobei die Kalistangen nur angefeuchtet waren. Nachstehend die gefundenen Resultate:

CO_2 angewandt ccm.	N_2O angewandt ccm.	Gesamtes Volum ccm.	CO_2 gefunden ccm.	Differenz ccm.
14,31	12,87	27,18	14,41	+ 0,10
15,93	15,47	31,40	15,92	+ 0,01
16,17	11,31	37,48	16,19	+ 0,02
21,83	21,39	43,22	21,84	+ 0,01
31,47	7,23	38,70	31,49	+ 0,02

1) Treadwell: Lehrbuch der analyt. Chemie, Band II, 5. Aufl., S. 662.

Wenn man ein Gemisch von Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlendioxyd analysieren will, darf man in keinem Falle Stickoxyd durch Verbrennung in einer Wasserstoff-Atmosphäre bestimmen, da sofort eine Reaktion des vorhandenen Kohlendioydes mit dem gebildeten Ammoniak und Wasser zu Ammoniumcarbonat eintreten würde. Man muß vielmehr das Kohlendioxyd vorher durch Absorption beseitigen.

Ich führte nachstehende Analyse aus und zwar mit einem Gemisch von 37,04 % Stickoxyd, 21,12 % Stickoxydul und 41,84 % Kohlendioxyd. Nachdem ich Kohlendioxyd durch angefeuchtete Kaliumhydratstangen absorbiert hatte, wurde der Gasrest nach der oben angegebenen Methode in einer Wasserstoff-Atmosphäre verbrannt. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Angewandte Probe	25,70 ccm.	20,62 ccm.	26,24 ccm.
N. Absorption m. KOH (V)	14,94	11,99	15,27
CO_2 gefunden	10,76	8,63	10,97
H_2 zugezogen	91,16	71,75	103,15
Gesamtes Volum	116,10	83,74	118,42
Nach der Verbrennung	67,35	52,62	78,80
Kontraktion (V_c)	38,75	31,12	39,62
NO gefunden	9,52	7,65	9,74
N_2O gefunden	5,42	4,34	5,53

Oder prozentual ausgedrückt:

Kohlendioxyd	41,88 %	41,85 %	41,79 %
Differenz	+ 0,04 %	+ 0,01 %	— 0,05 %
Stickoxyd	37,05 %	37,10 %	37,12 %
Differenz	+ 0,01 %	+ 0,06 %	+ 0,08 %
Stickoxydul	21,09 %	21,05 %	21,05 %
Differenz	— 0,03 %	— 0,07 %	— 0,05 %

Bestimmung des Stickoxyduls, Stickoxydes und Stickstoffs neben Kohlendioxyd.

Die Bestimmung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff neben Kohlendioxyd bot jetzt keine Schwierigkeiten mehr. Das Kohlendioxyd wurde durch Absorption mit angefeuchtetem Kaliumhydrat bestimmt und der Gasrest nach Knorre, Pollack oder nach nachstehender Methode weiter untersucht.

Der nach Absorption des Kohlendioxydes übriggebliebene Gasrest wurde in einer Wasserstoffatmosphäre verbrannt und der verbrauchte Wasserstoff bestimmt. Die Verhältnisse des Stickoxyduls, Stickoxydes und Stickstoffs wurden dann nach folgender Gleichung berechnet.

Setzt man das Volum von Stickoxyd = x, das von Stickoxydul = y, das des Stickstoffs = z und das des Kohlenmonoxydes = p, so erhält man:

NO	N_2O	N_2	CO_2		
x	+ y	+ z	− p	=	Volum NO + N_2O + N_2
x	+ y	+ z		=	V
7/2 x	+ y			=	V_c Kontraktion
5/2 x	+ y			=	V_h Volum des verbrauchten H_2

woraus x, y und z folgende Werte ergeben:

$$x = V_c - V_h$$

$$y = \frac{7\,V_h - 5\,V_c}{2}$$

$$z = \frac{2\,V + 3\,V_c - 5\,V_h}{2}$$

Folgende Analysen dienen als Belege für die Richtigkeit der Methode.

Das angewandte Gemisch enthält: 29,51 % Stickoxyd, 33,07 % Stickoxydul, 20,68 % Stickstoff u. 16,74 % Kohlendioxyd.

	I.	II.	III.
Angewandte Probe	27,54 ccm.	29,70 ccm.	33,10 ccm.
Nach Absorption mit KOH = V	22,92	24,70	27,54
CO_2 gefunden	4,62	5,00	5,54
H_2 zugezogen	98,04	109,75	111,14
Gesamtes Volum	120,96	134,45	138,66
Nach der Verbrennung	83,52	94,04	93,75
Kontraktion = V_c	37,44	40,41	44,95
O_2 zugezogen	65,60	74,84	75,41
Gesamtes Volum	149,12	168,88	169,16
Nach der Verbrennung	46,07	51,75	55,28
Kontraktion (I)	103,05	117,13	113,88
2/3 Kontraktion (II) = ungebrauchter H_2	68,70	78,08	75,92
Verbrauchter H_2 = V_h	29,34	31,62	35,22

Woraus sich berechnet:

Stickoxyd	8,10 ccm.	8,74 ccm.	9,71 ccm.
Stickoxydul	9,09	9,82	10,95
Stickstoff	5,75	6,14	6,88
Kohlendioxyd	4,62	5,00	5,56

Prozentual ausgedrückt:

Stickoxyd	29,42 %	29,43 %	29,34 %
Stickoxydul	33,01	33,06	33,12
Stickstoff	20,81	20,67	20,79
Kohlendioxyd	16,78	16,84	16,70
Summe	100,02 %	100,00 %	99,96 %

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde

1. Als Hauptergebnis eine neue Methode ausgearbeitet, nach der sich **Stickoxydul, Stickoxyd, und Stickstoff neben Kohlendioxyd** bestimmen lassen.

2. Im weiteren führte diese Untersuchung zu der Konstruktion eines neuen Apparates, welcher für die Gasanalyse allgemein verwendbar ist, soweit es sich um Gase handelt, die gegen Queksilber indifferent sind.

3. Es wurde eine Abänderung der Drehschmidt'schen Kapillare insofern vorgenommen, als an Stelle des Platins eine mit Platindrähten gefüllte Quarzröhre in Verwendung kam.

4. Es entstand eine neue Methode zur Verbrennung von Stickoxydul und Stickoxyd in Wasserstoffatmosphäre unter Anwendung einer mit Platinschwarz überzogenen Platinspirale.

5. Es wurden ferner die schon bekannten Methoden, um Kohlenmonoxyd und Methan neben Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen, einer vergleichenden Prüfung unterzogen.

6. Die Absorption des Stickoxydes durch Ferrosulfatlösung erfolgt nur dann quantitativ, wenn man die Hauptmenge des Stichoxydes mittelst einer konzentrierten Ferrosulfatlösung entfernt und den Gasrest abermals mit einer frischen Ferrosulfatlösung schüttelt.

Curriculum vitae.

Ich, Harry Victor Fuller wurde als Sohn von John E. Fuller am 23. Oktober 1880 in Spring Valley, Minn. (U. S. A.) geboren. Zwei Jahre nach meiner Geburt siedelten meine Eltern nach St. Paul über, woselbst ich die Elementarschule absolvierte. Im Jahre 1895 übersiedelten wir nach Sioux Falls (Süd Dakota); daselbst erwarb ich mir an einer staatlichen Mittelschule das Reifezeugnis für den Besuch der Hochschule.

Von 1899 bis incl. 1903 studierte ich an der University of Minnesota die mir ein Abgangszeugnis erteilte. Die folgenden 6 Jahre betätigte ich mich praktisch in verschiedenen chemischen Fabriken in Minneapolis.

1909 kam ich nach Zürich und besuchte die folgenden Vorlesungen und Übungen an der Eidgenössischen Technischen Hochschule: Im Wintersemester 1910 11: Anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Willstätter, Minerologie bei Herrn Prof. Dr. Grubenmann, Analyt. Chemie bei Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell, Analytisches Praktikum für Vorgerücktere unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell. Im Sommersemester 1910 arbeitete ich weiter im analytischen Laboratorium und im Wintersemester 1910 11 begann ich auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell meine Promotionsarbeit. Während des Schuljahres 1911 12 wurde ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. F. Treadwell und beendete im Frühjahr 1912 meine Promotionsarbeit. Während meiner Assistentenzeit besuchte ich die Vorlesungen über Physikalische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Bredig, Gesteinskunde bei Herrn Prof. Dr. Grubenmann und Aromatische Chemie an der Universität Zürich bei Herrn Prof. Dr. Pfeiffer.

Im Juli 1912 erhielt ich einen Ruf als Professor der Chemie an die Pei-Yang University, Tientsin, China, wo ich jetzt tätig bin.